# Versuche zur Darstellung von Diphosphor-Übergangsmetallkomplexen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

HANS-PETER KEMPNY
aus Fritzlar/Hessen

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

# Versuche zur Darstellung von Diphosphor-Übergangsmetallkomplexen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

HANS-PETER KEMPNY
aus Fritzlar/Hessen

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als

Dissertation angenommen am: 15. 6. 1978

Tag der mündlichen Prüfung: 5. 7. 1978

Berichterstatter : Prof. Dr. G. Schmid

Mitberichterstatter : Prof. Dr. K. Dehnicke

MEINEN LIEBEN ELTERN

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden von März 1974 bis Februar 1977 im Fachbereich Chemie der Universität Marburg ausgeführt.

Die Arbeit stand unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. G. Schmid.

Meinem verehrten Lehrer danke ich an dieser Stelle sehr herzlich für sein großes Interesse, seine wertvollen Anregungen und Ratschläge und seine wissenschaftlich beratende Unterstützung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546009_0038

Inhaltsübersicht


| | | Seite |
|---|---|---|
| A | Einleitung und Aufgabenstellung | 1-9 |
| 1. | Einleitung | 1 |
| 1.1. | Stabilisierung von instabilen Molekülen | 1 |
| 1.2. | Stabilisierung von Diphosphor durch Komplexbildung | 2 |
| 2. | Aufgabenstellung | 9 |
| B | Beschreibung der Ergebnisse | 10-73 |
| 1. | Reaktionen von Tetrajoddiphosphan mit Übergangsmetallkomplexen | 10 |
| 1.1. | Allgemeine Erläuterungen zum Tetrajoddiphosphan | 10 |
| 1.2. | Reaktionen von $P_2J_4$ mit neutralen Carbonyl-Komplexen der VI. Nebengruppe | 11 |
| 1.2.1. | Darstellung von $[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$ | 11 |
| 1.2.2. | Physikalische Eigenschaften | 12 |
| 1.2.3. | Spektroskopische Eigenschaften | 13 |
| 1.2.4. | Umsetzung von $[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$ mit Reduktionsmitteln | 15 |
| 1.3. | Reaktionen von $P_2J_4$ mit den Carbonyl--Metallaten $Na_2[Cr(CO)_5]$ und $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ (M = Cr, Mo, W) | 16 |
| 1.3.1. | Darstellung von $(CO)_4CrP_2J_3$ | 16 |
| 1.3.2. | Physikalische Eigenschaften | 17 |
| 1.3.3. | IR-Spektren | 19 |
| 1.3.4. | Das $^{31}$P-NMR-Spektrum von $(CO)_4CrP_2J_3$ | 25 |
| 1.3.5. | Struktur von $(CO)_4CrP_2J_3$ | 28 |
| 1.3.6. | Umsetzung von $(CO)_4CrP_2J_3$ mit Metallen | 29 |
| 1.3.7. | Umsetzung von $(CO)_4CrP_2J_3$ mit Hydriden | 30 |

| | | Seite |
|---|---|---|
| 1.3.8. | Umsetzung von $(CO)_4CrP_2J_3$ mit Sauerstoff | 32 |
| 1.3.9. | Umsetzung von $(CO)_4CrP_2J_3$ mit Organophosphanen | 34 |
| 1.3.10. | Darstellung von cis-$(CO)_4Cr(PF_3)_2$ aus $(CO)_4CrP_2J_3$ | 36 |
| 1.4. | Reaktionen von $P_2J_4$ mit Mangancarbonyl--Komplexen | 40 |
| 1.5. | Reaktionen von $P_2J_4$ mit Carbonyl-Komplexen der VIII.-Nebengruppe | 42 |
| 1.5.1. | Umsetzung von $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$ und $Fe_3(CO)_{12}$ sowie $Na_2[Fe(CO)_4]$ mit $P_2J_4$ | 42 |
| 1.5.2. | Reaktionen von $P_2J_4$ mit Carbonyl-Komplexen des Kobalts | 44 |
| 1.5.3. | Umsetzung von $Ni(CO)_4$ mit $P_2J_4$ | 47 |
| 2. | Ergänzende Reaktionen | 49 |
| 2.1. | Umsetzung von $Na[Cr(CO)_5]$ mit $As_2J_4$ | 49 |
| 2.2. | Darstellung des neuen polymeren Phosphorjodids $(P_3J_2)_n$ | 51 |
| 3. | Reaktionen von weißem Phosphor mit Übergangsmetallkomplexen | 53 |
| 3.1. | Allgemeines | 53 |
| 3.2. | Darstellung von $[(CO_4Fe]_3P_4$ aus $Fe_2(CO)_9$ und $P_4$ | 55 |
| 3.2.1. | Eigenschaften | 55 |
| 3.2.2. | IR-Spektrum | 57 |
| 3.2.3. | Mößbauer-Spektrum | 59 |
| 3.2.4. | $^{31}$P-NMR-Spektrum | 61 |
| 3.2.5. | Strukturvorschlag und Diskussion | 63 |

| | | Seite |
|---|---|---|
| 3.3. | Darstellung von $[(CO)_3FeP_2]_n$ aus $Fe(CO)_5$ bzw. $Fe(CO)_9$ und $P_4$ | 64 |
| 3.3.1. | Eigenschaften | 65 |
| 3.3.2. | Spektroskopische Untersuchung und Diskussion | 66 |
| 3.3.3. | Reaktion von $[(CO)_3FeP_2]_n$ mit Triphenylphosphan | 69 |
| 3.3.4. | Weitere Umsetzungen und Reaktionen von $[(CO)_3FeP_2]_n$ | 70 |
| 3.4. | Reaktionen von Äthen- und Distickstoff--Komplexen mit weißem Phosphor | 72 |
| 3.5. | Umsetzung von $Ni(CO)_4$ und $[(Ph)_3P]_4Pt$ mit $P_4$ | 73 |
| C | Experimenteller Teil | 74-107 |
| 1. | Allgemeine Arbeitsmethoden und Geräte | 74 |
| 2. | Spektroskopische Methoden | 75 |
| 3. | Physikalisch-chemische Methoden | 77 |
| 4. | Chemische Analysenmethoden | 77 |
| 5. | Ausgangsverbindungen | 78 |
| 6. | Beschreibung der Versuche | 82 |
| 6.1. | Darstellung von $[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$ aus $(CO)_5Cr(THF)$ und $P_2J_4$ | 82 |
| 6.2. | Umsetzung von $[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$ mit Reduktionsmitteln | 83 |
| 6.3. | Umsetzung von $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ mit $P_2J_4$ (M = Cr, Mo, W) | 84 |
| 6.4. | Darstellung von $(CO)_4CrP_2J_3$ aus $Na_2[Cr(CO)_5]$ und $P_2J_4$ | 85 |
| 6.5. | Umsetzung von $(CO)_4CrP_2J_3$ mit Metallen | 86 |

| | | Seite |
|---|---|---|
| 6.6. | Umsetzung von $(CO)_4CrP_2J_3$ mit $NaBH_4$ und $LiAlH_4$ | 87 |
| 6.7. | Umsetzung von $(CO)_4CrP_2J_3$ mit Sauerstoff | 88 |
| 6.8. | Umsetzung von $(CO)_4CrP_2J_3$ mit Schwefel | 89 |
| 6.9. | Darstellung von $(CO)_4CrPJ_2 \cdot P(Ph)_3$ aus $(CO)_4CrP_2J_3$ und $P(Ph)_3$ | 89 |
| 6.10. | Darstellung von $(CO)_4CrPJ_2 \cdot P(Cy)_3$ aus $(CO)_4CrP_2J_3$ und $P(Cy)_3$ | 90 |
| 6.11. | Darstellung von $(CO)_4Cr(PF_3)_2$ aus $(CO)_4CrP_2J_3$ und $AgBF_4$ | 91 |
| 6.12. | Darstellung von $\eta$-$CpMn(CO)_2PJ_3$ aus $\eta$-$CpMn(CO)_3$ und $P_2J_4$ | 92 |
| 6.13. | Darstellung von $(CO)_3FeJ(PJ_2)_2JFe(CO)_3$ aus $Na_2[Fe(CO)_4]$ und $P_2J_4$ | 93 |
| 6.14. | Versuche zur Darstellung von $(CO)_6Co_2P_2$ nach Literaturvorschrift | 94 |
| 6.15. | Umsetzung von $Na[Co(CO)_4]$ mit $P_2J_4$ | 95 |
| 6.16. | Umsetzung von $Ni(CO)_4$ mit $P_2J_4$ | 97 |
| 6.17. | Umsetzung von $Na_2[Cr(CO)_5]$ mit $As_2J_4$ | 97 |
| 6.18. | Darstellung von $(P_3J_2)_n$ aus $P_2J_4$ | 99 |
| 6.19. | Darstellung von $[(CO)_4Fe]_3P_4$ aus $Fe_2(CO)_9$ und $P_4$ | 100 |
| 6.20. | Darstellung von $[(CO)_3FeP_2]_n$ | 101 |
| 6.21. | Umsetzung von $[(CO)_3FeP_2]_n$ mit $P(Ph)_3$ | 103 |
| 6.22. | Umsetzung von $[(CO)_3FeP_2]_n$ mit Halogenen | 103 |
| 6.23. | Umsetzungen von $[(CO)_3FeP_2]_n$ mit $H_2$ und $LiAlH_4$ | 104 |
| 6.24. | Umsetzung von $[(CO)_3FeP_2]_n$ mit Schwefel | 104 |

| | | Seite |
|---|---|---|
| 6.25. | Umsetzung von $[(CO)_3FeP_2]_n$ mit $CH_3J$ | 105 |
| 6.26. | Umsetzungen von $C_2H_4$- und $N_2$-Komplexen mit $P_4$ | 106 |
| 6.27. | Umsetzung von $Ni(CO)_4$ mit $P_4$ | 106 |
| 6.28. | Umsetzung von $[(Ph_3)_3P]_4Pt$ mit $P_4$ | 107 |
| D | Zusammenfassung | 108-109 |
| E | Literaturverzeichnis | 110-117 |

## Abkürzungen

| | |
|---|---|
| Abb. | Abbildung |
| ber. | berechnet |
| br | breit |
| Cp | Cyclopentadienyl-Anion $(C_5H_5)^-$ |
| Cy | Cyclohexylgruppe $C_6H_{11}$ |
| d.h. | das heißt |
| ESR | Elektronenspin-Resonanz |
| Et | Äthylgruppe |
| Fp. | Schmelzpunkt |
| gef. | gefunden |
| HV | Hochvakuum |
| HOMO | höchstes, besetztes Molekülorbital |
| IR | Infrarot |
| L | Ligand |
| LUMO | niedrigstes, unbesetztes Molekülorbital |
| M | Metall |
| m | mittel |
| Me | Methylgruppe |
| mmol | Millimol |
| NMR | Kernmagnetische Resonanz |
| Ph | Phenylgruppe $C_6H_5$ |
| R | (organischer) Rest |
| s , ss | schwach , sehr schwach |
| Sch | Schulter |
| st | stark |
| sst | sehr stark |
| Tab. | Tabelle |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMS | Tetramethylsilan |
| TPE | Tetraphenyl-diphosphino-äthan $C_{26}H_{24}P_2$ |
| UV | Ultraviolett |
| X | Halogen (oder ähnlicher Ligand) |

# A Einleitung und Aufgabenstellung

# 1. Einleitung

## 1.1. Stabilisierung von instabilen Molekülen

Die Stabilisierung instabiler Moleküle durch koordinative Fixierung an Übergangsmetalle ist eines der aktuellsten Themen der anorganischen Chemie. Neben $\pi$-Systemen, wie Cyclobutadien[1] oder Benz-in[2], wurden in den letzten Jahren auch einfache Sextett-Spezies wie die Carbene[3], Silylene[4,5,6,7], Nitrene[8] oder Phosphinidene[9] in Übergangsmetallkomplexen stabilisiert.

Bis heute ist es nachweislich in keinem Fall gelungen, ein freies, in situ erzeugtes instabiles Molekül mit Hilfe geeigneter Komplex-Reaktionspartner abzufangen. Vielmehr wurden bisher stets die zu fixierenden Liganden in der Koordinationssphäre des Übergangsmetalls erzeugt. Die Stabilität der chemischen Bindung in derartigen Komplexen resultiert aus einem, meist synergetischen, Bindungsmechanismus[10], wobei besetzte Liganden-Molekülorbitale durch Kombination mit unbesetzten Metallorbitalen eine $\sigma$-Donorbindung ausbilden. Der resultierende Bindungsdipol wird dabei durch Rückbindung aus besetzten Metallorbitalen mit $\pi$-Symmetrie in nicht- oder antibindende, teilweise oder unbesetzte $\pi$-Ligandenorbitale verringert[11]. Stabile Bindungen zu Neutralmolekülen mit $\pi$-Akzeptorfähigkeiten sollten daher Metalle mit ausreichender d-Elektronenzahl ($d^6$-$d^{10}$) in niedrigen Oxidationsstufen ausbilden.

Die Komplexchemie der vergangenen 10-20 Jahre hat gezeigt, daß es ebenso möglich ist, instabile Moleküle zu stabilisieren wie

kleine stabile Moleküle am Metall zu destabilisieren, d.h. zu aktivieren. Beispiele für die Aktivierung kleiner Moleküle stellen CO-, $O_2$-, Olefin- und $N_2$-Komplexe dar. Im Gegensatz zu dem sehr stabilen $N_2$-Molekül ist das homologe $P_2$ extrem instabil und nur bei hohen Temperaturen existent[12]. In der Komplexchemie wird das $P_2$ bislang nur einmal erwähnt, und zwar in dem Komplex $(CO)_6Co_2P_2$[13,14], in dem es zusammen mit den beiden Co-Atomen eine tetraedrische Clustereinheit bilden soll. Reproduktionsversuche unsererseits scheiterten allerdings.

## 1.2. Stabilisierung von Diphosphor durch Komplexbildung

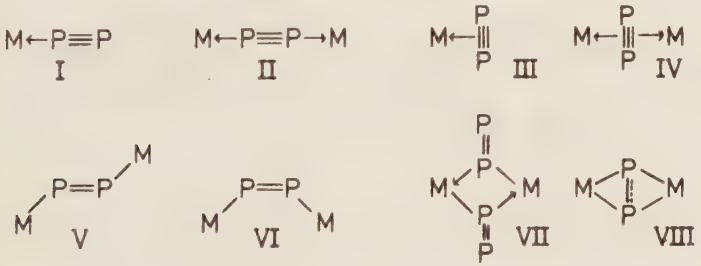
Wichtig bei einer in Betracht kommenden Komplexierung des $P_2$-Moleküls in einer Übergangsmetall-Koordinationssphäre ist die Tatsache, daß die kinetisch stabile Fixierung eine wirksame Isolierung gegen weitere $P_2$-Moleküle darstellt und damit eine Dimerisierung zu $P_4$ oder $P_n$ in ausreichendem Maße verhindert. Der Zerfall eines komplexierten einzelnen $P_2$-Moleküls sollte aufgrund seiner hohen Dissoziationsenergie unter normalen Bedingungen sehr unwahrscheinlich sein.

In einem, in fester Form isolierbaren $P_2$-Komplex ist ein Aufeinandertreffen mehrerer $P_2$-Moleküle nicht mehr zu befürchten. Demnach sollte ein Mono-$P_2$-Komplex auch thermodynamisch stabil sein.
Die Komplexierung eines $P_2$-Moleküls wird also nur dann gelingen, wenn die Aktivierungsenergie der Komplexdissoziation in freies $P_2$ genügend groß ist, d.h. wenn der Komplex durch eine ausreiche

feste Metall-$P_2$-Bindung kinetisch stabil ist.

Das $P_2$-Molekül sollte ähnlich wie das $N_2$-Molekül zu verschiedenartigen Bindungen mit Übergangsmetallatomen befähigt sein. Das erste Beispiel eines Distickstoff-Metall-Komplexes wurde 1965 von Allen und Sennoff[15] entdeckt, als sie aus $RuCl_3$ und Hydrazinhydrat statt des erwarteten Ammin-Komplex-Jons $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ den stabilen Komplex $[(NH_3)_5RuN_2]Cl_2$ erhielten. Es gibt heute eine ansehnliche Zahl neuer $N_2$-Komplexe, die aber dennoch gegenüber der Vielzahl von Komplexen des isoelektronischen Kohlenmonoxids immer noch relativ selten sind. Eine Übersicht der Distickstoff-Komplexe geben die Literaturstellen: 16-19.

Im Schema 1 sind denkbare Möglichkeiten der Wechselwirkung zwischen $P_2$ und Übergangsmetall skizziert.




Schema 1: Strukturmöglichkeiten für $P_2$-Komplexe

Schema 1 zeigt im einzelnen die endständige ("end-on") Bindung (I), (II), seitliche ("side-on" oder "edge-on") Bindung (III), (IV), endständige Brückenbindung über beide P-Atome (II), (VI), (VII) und Brückenbindungen über ein P-Atom (VIII) oder zwei Metall-Atome an jedem P-Atom (V).

Das Diphosphormolekül sollte aufgrund der Symmetrie und Energie seiner Molekülorbitale zu verschiedenen Typen von Ligandenbindungen befähigt sein, wobei jedoch ein großer Unterschied in der Orbitalenergie des $P_2$-Moleküls im Vergleich zum homologen $N_2$ zu beachten ist[17,20].

Um dies zu verdeutlichen zeigt Abb. 1 das Molekülorbitalschema des $P_2$-bzw. $N_2$-Moleküls:

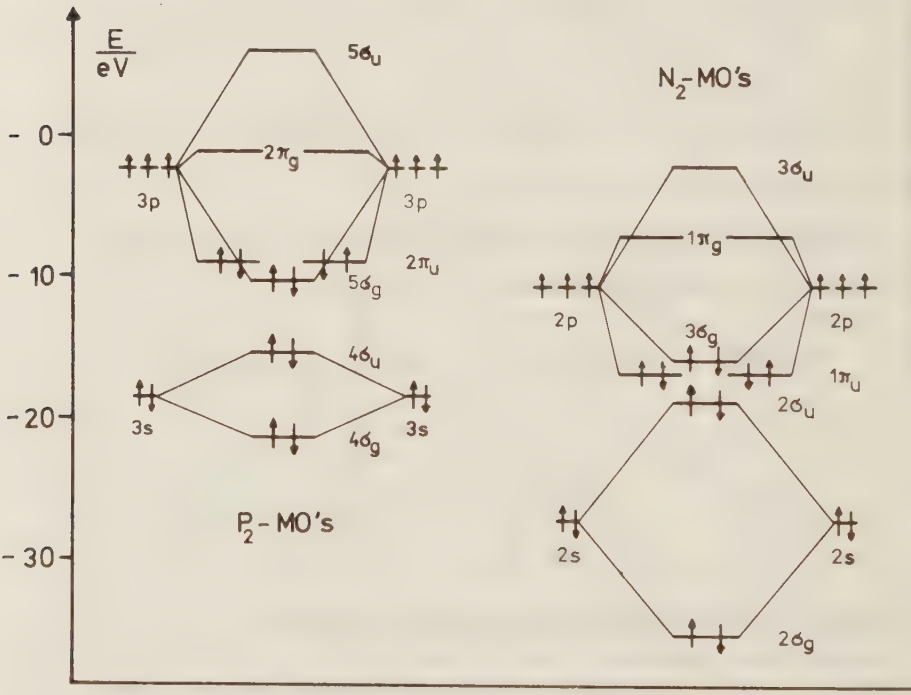



Abb. 1: Molekülorbitalschema vom $P_2$- und $N_2$-Molekül

Da man eine lineare Metall-Ligand-Anordnung bei allen binären CO-, CS-, NO-Komplexen und in dem weitaus größten Teil der $N_2$-Komplexe findet, soll hier kurz die lineare "end-on"-Bindung eines hypothetischen $P_2$-Liganden betrachtet werden: Nach der LCAO-Methode müßte eine gute Überlappung des $5\sigma_g$--Orbitals mit den nicht besetzten Metallorbitalen von $\sigma$-Symmetrie ($d_{z^2}$ oder $d_{x^2-y^2}$) eintreten. Die dadurch erhöhte Elektronendichte am Metall kann allerdings nicht so gut wie beim $N_2$ oder dem isoelektronischen CO durch Rückbindung zwischen nichtbindenden, besetzten d-Metallorbitalen ($d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$) von $\pi$-Symmetrie mit dem antibindenden $2\pi_g$-Orbital des Diphosphors verringert werden (s.Abb. 2).

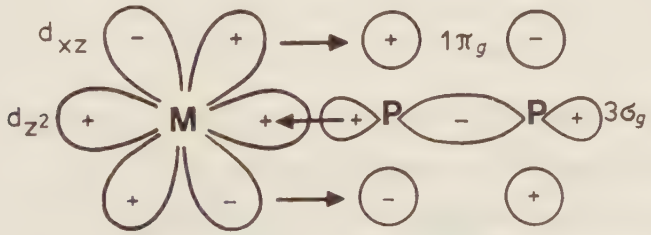



Abb. 2: Die Molekülorbitale einer linearen M-PP-Bindung in xz-Ebene

Ein Vergleich der Orbitalenergien der $\sigma$-Donor- und $\pi$-Akzeptororbitale in Tabelle 1 zeigt noch die relative Stellung des $P_2$-Moleküls zu anderen Ligandenmolekülen in bezug auf die Donor- und Akzeptoreigenschaften bei einer linearen "end-on"-Bindung.

Tabelle 1: Orbitalenergien der obersten besetzten $\sigma_g$-Orbitale (HOMO) und der ersten unbesetzten $\pi_g$-Orbitale (LUMO) von $P_2$, $N_2$, CO, CS, NO.

| | $\sigma_g$-HOMO | $\pi_g$-LUMO | Lit. |
|---|---|---|---|
| CO | -14,0 eV | -6,0 eV | 21 |
| CS | -11,33 eV | -6,51 eV | 22 |
| NO | -16,56 eV | -9,27 eV | 23 |
| $N_2$ | -15,58 eV | -7,0 eV | 24 |
| $P_2$ | -10,11 eV | +0,1 eV | 20 |

Aus Tabelle 1 ergeben sich folgende Reihen mit zunehmender $\sigma$-Donorfähigkeit und $\pi$-Akzeptorfähigkeit:

$\sigma$-Donoreigenschaften: $NO < N_2 < CO < CS < P_2$

$\pi$-Akzeptoreigenschaften: $P_2 \ll CO < CS < N_2 < NO$

Die vieldiskutierte Frage nach der $\sigma$-Donor- und $\pi$-Akzeptoreigenschaft dieser Moleküle kann jedoch nicht endgültig entschieden werden, da teilweise sehr widersprüchliche spektroskopische Daten ihrer Komplexe vorliegen[16]. Ebenfalls läßt sich nicht ohne weiteres voraussagen, inwieweit die unbesetzten d-Orbitale des Diphosphor-Liganden die erhöhte Elektronendichte am Metallatom verringern, da sich Berechnungen und Messungen

der d-Elektronendichte und d-Überlappungsanteile am $P_2$- und $P_4$-Molekül selbst widersprechen[20,25,26]. Vielleicht läßt sich das $P_2$-Molekül in einer "edge-on"-Bindung der mit einem $NR_3$-Liganden vergleichen, der bekanntlich als reiner $\sigma$-Ligand fungiert.

Zusätzlich zu dem "end-on"-Bindungstyp wäre für den $P_2$-Liganden auch eine "edge-on"-Bindung denkbar, wie man sie in $O_2$-, $S_2$--Komplexen kennt und in dem $N_2$-Komplex $[\{(PhLi)_3Ni\}_2N_2 \cdot 2Et_2O]_2$[27] diskutiert. Hierbei stellt das besetzte, bindende $2\pi_u$-MO die $\sigma$-Donorbindung zum Metall her, und die $\pi$-Rückbindung erfolgt aus besetzten $\pi$-Metallorbitalen ($d_{xz}$ oder $d_{yz}$) in die antibindenden unbesetzten $\pi_g$-MO's des $P_2$-Liganden (s. Abb. 3).

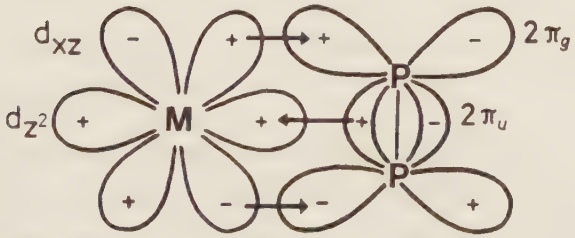



Abb. 3: Die Molekülorbitale eines "Side-on"-gebundenen $P_2$-Moleküls

Da die Energiedifferenz zwischen dem antibindenden unbesetzten $\pi_g$- und dem bindenden besetzten $\pi_u$-Molekülorbital beim $P_2$ nur ca. 8 eV beträgt, im Gegensatz zum $N_2$, das eine MO-Differenz von ca. 10 eV aufweist, sollte ein "side-on"-Bindungstyp eher in der Diphosphor-Komplexchemie auftreten.

Die IR-spektroskopische Unterscheidung von "end-on" und "edge-on"-gebundenen $P_2$-Gruppen erscheint möglich, weil die in beiden Komplextypen geschwächte P-P-Dreifachbindung im "end-on"-Komplex durch die starke Polarisierung des $P_2$-Moleküls zu einer stärkeren Intensität der $\nu$(P-P)-Absorption im Spektrum führen sollte: $\overset{\ominus}{M}-\overset{\oplus}{P}\equiv P \longleftrightarrow M=\overset{\oplus}{P}=\overset{\ominus}{P}$ .

## 2. Aufgabenstellung

Die im einleitenden Kapitel aufgezeigte Problematik, instabile Moleküle, insbesondere ein unter Normalbedingungen nicht faßbares Diphosphormolekül, in Übergangsmetallkomplexen zu stabilisieren, bildet den Rahmen für das behandelte Thema.

Auf dem Weg dorthin sollte ebenfalls die Komplexchemie des Elementes Phosphor und seiner niedrigen Oxidationsstufen untersucht werden, da in der vielseitigen und komplizierten Komplexchemie des Phosphors über diese Liganden vergleichsweise wenig bekannt ist. So existiert bis heute erst ein einziger Übergangsmetallkomplex-Typ mit der Moleküleinheit $P_4$: $(R_3P)_2Rh(Cl)P_4$ ($R = C_6H_5$, m-,p-$CH_3C_6H_4$) [27]. Auch kennt man seit 1975 einige Phosphiniden-Komplexe, wie z.B. $[(CO)_2MnC_5H_5]_2PPh$ [28]. Weiterhin fanden Subverbindungen des Phosphors vom Typ der Cycloorganylphosphane in den letzten Jahren Verwendung als Komplexliganden[29,30]. So dient etwa Cyclotetraphenylphosphan im $(CO)_4M(PPh)_4$ (M = Cr,Mo,W) als zweizähniger Ligand[31].

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich daher mit der Synthese von komplex gebundenen Jodphosphanen und deren Enthalogenierung, was zur Synthese von $P_2$-Komplexen führen könnte.

Im zweiten Teil sollte die direkte Anwendbarkeit von elementarem Phosphor zur Synthese der $N_2$-analogen $P_2$-Komplexe studiert werden.

# B Beschreibung der Ergebnisse

# 1. Reaktionen von Tetrajoddiphosphan mit Übergangsmetallkomplexen

## 1.1. Allgemeine Erläuterungen zum Tetrajoddiphosphan

Als Ausgangsverbindung für die Darstellung von möglichen Diphosphor-Übergangsmetallkomplexen bietet sich von den Subverbindungen des Phosphors das Tetrajoddiphosphan an, da es relativ leicht und rein hergestellt werden kann. Seine Enthalogenierung im komplexierten Zustand könnte einen verhältnismäßig einfachen Weg zu $P_2$-Komplexen darstellen, zumal eine P-P-Bindung bereits vorliegt.
Diesem denkbaren Weg könnte allerdings die leichte Disproportionierung des $P_2J_4$ in $PJ_3$, $J_2$ und polymere Phosphorjodide entgegenstehen (Gl. 1-3):

$$2\ P_2J_4 \longrightarrow PJ_3 + J_2 + 3/n\ (PJ)_n \qquad (1)$$

$$3\ P_2J_4 \longrightarrow 4\ PJ_3 + 1/2\ P_4 \qquad (2)$$

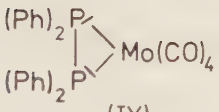
$$P_2J_4 \longrightarrow PJ_3 + 1/n\ (PJ)_n \qquad (3)$$

## 1.2. Reaktionen von $P_2J_4$ mit neutralen Carbonyl-Komplexen der VI. Nebengruppe

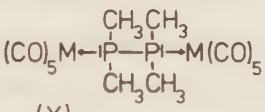
### 1.2.1. Darstellung von $[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$

Zweikernige Komplexe mit intaktem $P_2J_4$ als Brückenligand sind bisher nicht dargestellt worden. An Metalle der VI. Nebengruppe konnten nur die Verbindungen Tetraphenyldiphosphan[35] und Tetramethyldiphosphan[36] in den Komplexen (IX) und (X) gebunden werden.

M = Cr, Mo, W




(IX)




(X)

Überhaupt ist bis heute ein Diphosphan mit einem nicht organischem Rest nur in den Verbindungen $[(CO)_5Cr]_2P_2H_4$ und $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2P_2H_4$ von D.Sellmann[37] komplexiert worden. Überraschenderweise sind diese beiden Komplexe licht-, luft- und thermostabil, im Gegensatz zur extremen Empfindlichkeit des freien Diphosphans.

Bei der Darstellung der hier erstmals beschriebenen Verbindung $[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$ wird so verfahren, daß in Anlehnung an die indirekte photochemische Herstellung monosubstituierter Metallhexacarbonyle nach W.Strohmeier und F.-J.Müller[38,39] man zuerst

das Chromhexacarbonyl in dem Donorlösungsmittel THF löst und dann mit UV-Licht bis zur Abspaltung von 1 Äquivalent CO bestrahlt. Dabei kommt es zur Bildung von $(CO)_5Cr(THF)$. Nach Zugabe des Liganden $P_2J_4$ verdrängt dieser den schwachen Liganden THF unter Bildung des zinnoberroten Komplexes $[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$:

$$Cr(CO)_6 + THF \longrightarrow (CO)_5Cr(THF) \qquad (4)$$

$$2\ (CO)_5Cr(THF) + P_2J_4 \longrightarrow [(CO)_5Cr]_2P_2J_4 + 2\ THF \qquad (5)$$

Die Ausbeute dieser Reaktion ist sehr schlecht. Es bilden sich polymere Produkte und $PJ_3$, außerdem ist die Bildung von $(CO)_5CrPJ_3$ zu beobachten, wie $\nu$(CO)-Absorptionen zeigen, die mit denen in der Literatur beschriebenen[40], bei 2081, 1992, 1981 und 1947 $cm^{-1}$ übereinstimmen.

Analoge Umsetzungen mit $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$ liefern keine isolierbaren $P_2J_4$-Komplexe. Hierbei wird nur noch die Bildung von $(CO)_5MPJ_3$ (M = Mo, W) IR-spektroskopisch beobachtet. Selbst diese Komplexe sind thermisch außerordentlich instabil und können erst bei $-10^{\circ}$ C isoliert werden[40].

### 1.2.2. Physikalische Eigenschaften

$[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$ fällt als zinnoberrotes Pulver an und ist in Lösung violett-rot gefärbt. Der Komplex ist sehr luft- und hydrolyseempfindlich und zersetzt sich besonders in polaren Lösungsmitteln wie THF schnell zu dunkelbraunen unlöslichen Reaktionsprodukten, die hauptsächlich aus Phosphor und Jod

bestehen. Aus Toluol läßt sich der Komplex durch mehrmaliges Umkristallisieren analysenrein erhalten. Auch hier wird die Bildung geringer Mengen $(CO)_5CrPJ_3$ beobachtet. In Substanz tritt Zersetzung ab etwa 60°C ein, unter Ausscheidung von $PJ_3$, $J_2$ und $Cr(CO)_6$ und schwarzer Rückstände.

### 1.2.3. Spektroskopische Eigenschaften

Das Massenspektrum von $[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$ zeigt keinen Molpeak. Der Peak mit dem größten Verhältnis m/e ist der des $(CO)_5CrPJ_2^+$-Fragments bei m/e = 477 mit einer rel. Intensität von 1,5%. Neben der Abbaureihe des $Cr(CO)_6$ (m/e = 220) werden noch zwei Fragmente mit einer $P_2$-Einheit beobachtet: $P_2J_3^+$ (m/e = 443, $I_{rel}$ = 13,4%) und $P_2J^+$ (m/e = 285, $I_{rel}$ = 3,2%). Ein Peak, der ein Fragment des Zweikernkomplexes anzeigt, wird nicht beobachtet.

Das IR-Spektrum von $[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$ im Bereich von 4000-250 $cm^{-1}$ zeigt Abb. 4. Eine Messung in Lösung ist wegen der Zersetzlichkeit (Bildung von $Cr(CO)_6$!) nicht möglich.

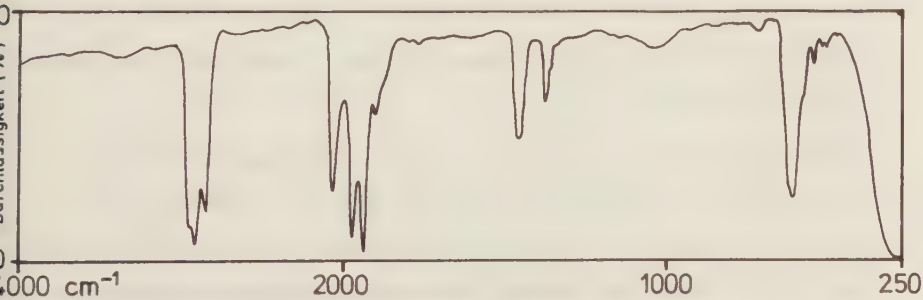



Abb. 4: IR-Spektrum von $[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$ in Nujolverreibung.

Man beobachtet, wie bei allen Phosphan[41]- und Diphosphan[35,37]-$(CO)_5Cr$-Komplexen, im $\nu$(CO)-Bereich drei Banden, von denen die kürzestwellige stets höher und deren längstwellige stets tiefer als 2000 $cm^{-1}$ liegt. Nimmt man nämlich für die $Cr(CO)_5$--Gruppierung einen Erhalt der lokalen $C_{4v}$-Symmetrie an, so dürfen nach gruppentheoretischen Betrachtungen nur die $A_1^{(1)}$, $A_1^{(2)}$ und E-Schwingung IR-aktiv sein[42]. Eine sehr schwache Absorption auf der langwelligen Seite ist einem Satellit der E-Bande, verursacht durch das natürliche $^{13}C$-Isotop, zuzuordnen.

Tab. 2: $\nu$(CO)-Absorptionen des $[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$-Komplexes nebst Zuordnung

| | $A_1^{(1)}$ | $A_1^{(2)}$ | E | $E^{13}$ C-O |
|---|---|---|---|---|
| $\nu$ /$cm^{-1}$ | 2078 (m) | 1972 (st) | 1948 (sst) | 1912 (s) |

Ein Vergleich der $A_1^{(1)}$-Schwingung von $[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$ mit jenen von $(CO)_5CrPJ_3$, $(CO)_5CrPH_3$ bzw. $[(CO)_5Cr]_2P_2H_4$ zeigt erwartungsgemäß, daß mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten am $PX_3$- bzw. $P_2X_4$-Liganden eine Abschwächung der Ladungsübertragung vom Phosphor über das Metall an CO einhergeht (s. Tab. 3).

Allerdings muß die abnehmende effektive Ladungsübertragung $P \rightarrow M \rightarrow CO$ in der Reihe: $P_2H_4 < PH_3 < P_2J_4 < PJ_3$ nicht allein in der zunehmenden $\pi$-Akzeptorstärke begründet sein, da der Anteil der $\sigma$-Donorstärke bzw. deren Änderung vorerst unbekannt ist.

Tab. 3: $\nu(CO)\,A_1^{(1)}$-Absorptionen von $(CO)_5CrPX_3$- und $[(CO)_5Cr]_2P_2X_4$-Komplexen (in $cm^{-1}$). X = H, J.

| $(CO)_5CrPX_3$ | $\nu(CO)A_1^{(1)}$ | Lit. | $[(CO)_5Cr]_2P_2X_4$ | $\nu(CO)A_1^{(1)}$ | Lit. |
|---|---|---|---|---|---|
| $PH_3$ | 2074 | 43 | $P_2H_4$ | 2070 | 37 |
| $PJ_3$ | 2081 | 40 | $P_2J_4$ | 2078 | - |

1.2.4. Umsetzung von $[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$ mit Reduktionsmitteln

Durch Enthalogenierungsreaktionen sollte versucht werden, das $P_2J_4$ innerhalb der Metall-Koordinationssphäre in das danach schon im fixierten Zustand vorliegende instabile $P_2$-Molekül zu überführen. Wesentlich schien hierbei zu sein, daß die koordinative Bindung der $P_2$-Einheit in keiner Phase der Umwandlungsreaktion verloren geht.

Bei der Umsetzung von $[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$ mit Zn, Hg und Na-Amalgam werden nur Zersetzungsprodukte erhalten, die hauptsächlich aus polymerem Phosphorjodid $(PJ)_n$ (analytische Zusammensetzung P:J wie 1:1) und $Cr(CO)_6$ bestehen. Daneben kann man in der Lösung geringe Mengen $(CO)_5CrPJ_3$ IR-spektroskopisch nachweisen. Wahrscheinlich erfolgt hierbei eine Disproportionierung[32] im Sinne von Gl. 6:

$$2\ P_2J_4 + M \longrightarrow PJ_3 + MJ_2 + 3/n\ (PJ)_n \qquad (6)$$

Interessant ist, daß der Komplex $(CO)_5CrPJ_3$ unter reduzierenden Bedingungen stabil ist.

## 1.3. Reaktionen von $P_2J_4$ mit den Carbonyl-Metallaten $Na_2[Cr(CO)_5]$ und $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ (M = Cr, Mo, W)

Bekanntlich sind die durch Reduktion von $M(CO)_6$ mit metallischem Natrium[44] darstellbaren Carbonyl-Metallate $Na_2[Cr(CO)_5]$ (analoge Einkernkomplexe von Molybdän und Wolfram lassen sich nur sehr schwer analysenrein darstellen[45]) und $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ sehr starke Reduktionsmittel[46]. Mit diesen Verbindungen sollte eine Enthalogenierung des $P_2J_4$ unter gleichzeitiger Komplexierung seiner Reduktionsprodukte versucht werden.

Bei den Reaktionen von $P_2J_4$ mit den Zweikerncarbonylaten zeigt sich, daß die Bildung einheitlicher Produkte nicht gelingt. In allen Fällen entstehen nur polymere Produkte, die sich nicht auftrennen lassen, mit Ausnahme der Umsetzung mit $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$, bei der geringe Spuren $(CO)_4CrP_2J_3$ (s.Kap. 1.3.1 entstehen.

### 1.3.1. Darstellung von $(CO)_4CrP_2J_3$

Bei der Umsetzung einer $Na_2[Cr(CO)_5]$-Suspension mit $P_2J_4$ im Molverhältnis 2:1 in Benzol bei Raumtemperatur entsteht eine Verbindung der Zusammensetzung $(CO)_4CrP_2J_3$ [47] in etwa 50 proz. Ausbeute, bezogen auf eingesetztes $P_2J_4$. Die Reaktion erfolgt langsam, eine Reaktionsdauer von mind. 24 Stunden ist nötig. Die Reinigung des Komplexes von nicht umgesetztem $P_2J_4$ kann nur chromatographisch über völlig wasser- und sauerstofffreies silanisiertes Kieselgel erfolgen, da die Verbindung

extrem hydrolyseunbeständig und oxidationsempfindlich ist.

Die Entstehung von $(CO)_4CrP_2J_3$ aus $Na_2[Cr(CO)_5]$ und $P_2J_4$ läßt einen komplizierten Reaktionsablauf vermuten. Da im Reaktionsrückstand große Mengen $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ gefunden werden, und da dieses Carbonylat nicht einheitlich mit $P_2J_4$ reagiert (s.S 17), ist der entscheidende Reduktionsschritt die Bildung des Zweikern-Carbonyl-Metallates nach Gl. 7:

$$2\ Na_2[Cr(CO)_5] + 2\ P_2J_4 \longrightarrow Na_2[Cr_2(CO)_{10}] + 2\{P_2J_3\} + 2\ NaJ \quad (7)$$

Ob das instabile Subjodid so direkt gebildet und wie es komplexiert wird, kann nicht gesagt werden.
Es überrascht die Tatsache, daß die Enthalogenierung durch $Na_2[Cr(CO)_5]$ nach der Abstraktion eines Jodatomes beendet ist. Allerdings kann gezeigt werden, daß selbst starke Reduktionsmittel in unpolaren Lösungsmitteln die Verbindung nicht angreifen (s. Kap. 1.3.6.)

### 1.3.2. Physikalische Eigenschaften

Der rotbraune, nicht sublimierbare Komplex $(CO)_4CrP_2J_3$ ist in Benzol mäßig gut mit roter Farbe löslich, in Petroläther ist er unlöslich. In Benzol erfolgt nach einigen Tagen bei Raumtemperatur Zersetzung, während in THF-Lösung die Verbindung sich schon in der Kälte schnell zu polymeren Stoffen zersetzt. In Festsubstanz ist der Komplex bis etwa $80^0$ C beständig, zerfällt dann aber in $Cr(CO)_6$, $(PJ)_n$ und $J_2$.

An Luft erfolgt sehr schnell Oxidation und in Wasser Hydrolyse unter HJ-Bildung.

Die Tatsache, daß nicht nur die Zahl der $\nu$(CO)-Absorptionen, sondern auch deren Lage beim Lösen in Benzol stark verändert wird, läßt vermuten, daß in Lösung eine veränderte Molekülstruktur vorliegt. Dafür spricht auch folgende Beobachtung: Läßt man aus einer benzolischen Lösung $(CO)_4CrP_2J_3$ langsam auskristallisieren, erhält man ein Produkt, welches im IR-Spektrum 3 $\nu$(CO)-Banden aufweist. Gibt man der Verbindung jedoch keine Gelegenheit zur Kristallisation, sondern schreckt die benzolische Lösung schnell in flüssigem Stickstoff ab, so erhält man nach dem Gefriertrocknen den Komplex in Form eines violetten Pulvers, welches in Nujol-Verreibung das gleiche IR-Spektrum wie die benzolische Lösung aufweist, wobei allerdings die Bande bei 2070 $cm^{-1}$ eine schwache Aufspaltung zeigt (s. Abb. 6a).

Der Komplex zeigt in Lösung eine auffallend starke reversible Thermochromie. Die kalte Lösung besitzt eine gelbrote durchscheinende Farbe, welche sich ab ca. 30°C nach tief-dunkelrot verfärbt. $(CO)_4CrP_2J_3$ liegt in Benzol monomer vor, wie osmometrische Messungen zeigen.

Die Ergebnisse der magnetischen Suszeptibilitätsmessung an der festen Substanz, bzw. ESR-Messung der Lösung zeigen, daß der Komplex diamagnetisch ist. Dieses Verhalten ist verwunderlich, da das Molekül eine ungerade Elektronenzahl aufweist. Die $^1$H-NMR-Messung schließt allerdings ein analytisch nicht

zu erfassendes Wasserstoff-Atom in der Verbindung aus, und die Molgewichtsbestimmung läßt zumindest in Lösung keine Cr-Cr-Metallbindung einer dimeren Verbindung zu. Dieser Widerspruch kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht erklärt werden.

### 1.3.3. IR-Spektren

Der $(CO)_4CrP_2J_3$-Komplex zeigt in Lösung und als Festsubstanz in Nujol-Verreibung zwei völlig verschiedene IR-Absorptionsspektren im $\nu$(CO)-Bereich.

Für eine oktaedrische $(CO)_4ML_2$-Verbindung mit cis-Konfiguration ($C_{2v}$) sind vier $\nu$(CO)-Grundschwingungen der Rassen A (2-fach), $B_1$ und $B_2$ zu erwarten, von denen eine $A_1$-Schwingung jeweils die kurzwelligste und die $B_2$-Schwingung die langwelligste ist[42]. Alle Schwingungen sind IR- und Raman aktiv. So beobachtet man auch für $(CO)_4CrP_2J_3$ als Feststoffverreibung in Nujol drei Banden im $\nu$(CO)-Bereich, wobei wahrscheinlich die vierte und langwelligste $B_2$-Schwingung von der breiten und sehr starken $B_1$-Absorption verdeckt wird (Tab.4 und Abb.5).

| $(CO)_4CrP_2J_3$ | $\nu$(CO)-Absorptionsfrequenzen ($cm^{-1}$) |
|---|---|
| Feststoff (Nujolverreibung) | 2060 (sst),2007 (st),1930 (st,br) |
| Feststoff durch Gefriertrocknung gewonnen (Nujolverreibung) | 2073 und 2065 (st),1970 (sst) |
| Lösung (Toluol) | 2070 (st) , 1970 (sst) |

Tab. 4: (CO)-Valenzschwingungen des Komplexes $(CO)_4CrP_2J_3$

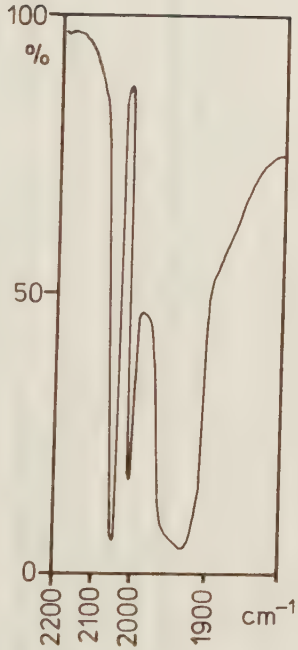


Abb. 5

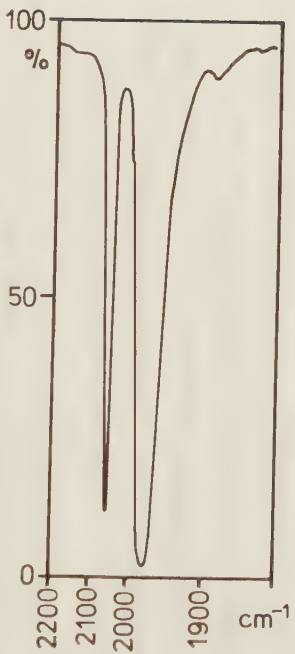


Abb. 6

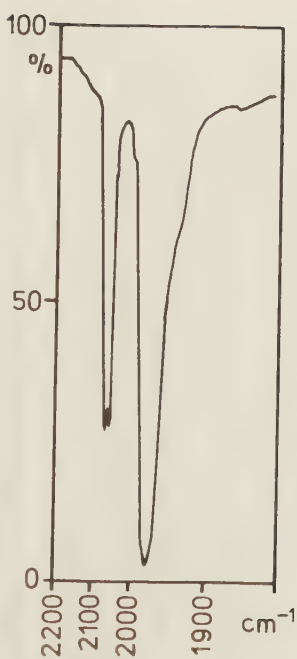


Abb. 6a

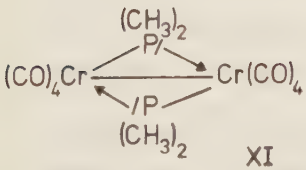
(CO)-Valenzschwingungen von $(CO)_4CrP_2J_3$

Abb. 5: Feststoff (Nujolverreibung. Abb. 6: Feststoff durch Gefriertrocknung gewonnen (Nujolverreibung). Abb. 6 a: in Toluol-Lösung.

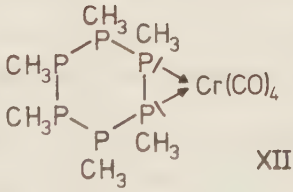
Die benzolische Lösung des Komplexes hingegen zeigt nur zwei $\nu$(CO)-Absorptionen, die insgesamt bei etwas höheren Frequenzen liegen, wobei die langwelligste Bande bei 1970 $cm^{-1}$ die größte Intensität besitzt (Tab. 4 und Abb. 6).

Sollte in Lösung eine veränderte Molekülstruktur mit einer trans-$(CO)_4ML_2$-Konfiguration ($D_{4h}$) vorliegen, dürfte nur die langwelligste $\nu$(CO)-Schwingung ($E_u$) mit großer Intensität im IR-Spektrum zu beobachten sein. Die Raman-aktiven $A_{1g}$- und $B_{1g}$-Schwingungen könnten allerdings durch Symmetrieerniedrigung zu $C_1$, hervorgerufen durch den Liganden, mehr oder weniger IR-aktiv werden. Allerdings kann bei der Verbindung $(CO)_4CrP_2J_3$ eine trans-Konfiguration ausgeschlossen werden.

Man kennt viele Verbindungen, die Lösungsmittel oder liganden-abhängig mit lokaler $C_{2v}$- bzw. $D_{2h}$-Molekülsymmetrie nur zwei bis drei Absorptionsfrequenzen zeigen, obwohl vier Banden zu erwarten sind[48]. So zeigt der Komplex (XI) zwei $\nu$(CO)-Banden in Lösung und drei $\nu$(CO)-Banden in Nujol-Verreibung, während Komplex (XII) drei $\nu$(CO)-Absorptionen in Lösung aufweist (Tab.5).




XI




XII

| Verbindung | $\nu$(CO)-Frequenzen ($cm^{-1}$) | Lösungsmittel | Li |
|---|---|---|---|
| $(CO)_4Cr[P(CH_3)_2]_2$ | 2013(sst),1950(sst) | in 1,2 Dichloräthan | 36 |
| -"- | 2014(st) ,1950(sst)<br>1928(sst) | in Nujol-Verreibung | 36 |
| $(CO)_4Cr(PCH_3)_6$ | 2008(st) ,1920(Sch)<br>1890(sst,br) | in $CHCl_3$ | 49 |

Tab. 5: Vergleich der $\nu$(CO)-Absorptionen der Verbindungen (XI) und (XII)

Das 2-Banden-Spektrum erhält man auch, wenn man, wie erwähnt, die Lösung abschreckt und das Lösungsmittel durch Sublimation in der Kälte entfernt. Das IR-Spektrum im $\nu$(CO)-Bereich ist mit dem der Lösung identisch bis auf eine Aufspaltung der kurzwelligsten Bande (Abb. 6a).
Es ist möglich, daß $(CO)_4CrP_2J_3$ in Lösung eine veränderte Molekülstruktur aufweist oder aber, daß das Kristallgitter eine starke Beeinflussung der CO-Valenzschwingung, im Gegensatz zur amorphen Substanz, hervorruft.

Das IR-Spektrum im Frequenzbereich von 800-250 $cm^{-1}$ (Tab. 6) zeigt Abb. 7. Die Spektren der gelösten Substanz bzw. der Nujolverreibung sind in diesem Bereich praktisch identisch.

Die intensive IR aktive P-P-Valenzschwingung des asymmetrischen $P_2J_3$-Liganden liegt mit 465 $cm^{-1}$ zwischen den nur Raman aktiven $\nu$(P-P)- Frequenzen [50] des $P_2H_4$ bei 437 $cm^{-1}$ u. $P_2Cl_4$ [51]

bei 480 $cm^{-1}$ (die $\nu$(P-P) des $P_2J_4$ ist unbekannt). Wie auch in anderen $P_2J_4$- bzw. $PJ_3$-Addukten mit Lewis-Säuren zu beobachten ist[52], steigt die Frequenz der symmetrischen bzw. asymmetrischen P-J-Valenzschwingung an. Zum Vergleich zeigt das nicht komplexierte, freie $P_2J_4$ die Absorptionen $\nu(P\text{-}J)_{sym}$ bei 300 $cm^{-1}$(sst) und $\nu(P\text{-}J)_{asym}$ bei 329 $cm^{-1}$(sst).

| Frequenz/$cm^{-1}$ | Zuordnung |
|---|---|
| 675 st | $\delta$-M-C-O |
| 638 sst | |
| 535 s | |
| 465 st | $\nu$(P-P) |
| 440 m | $\nu$(M-C) |
| 420 s | |
| 337 st | $\nu(P\text{-}J)_{asym}$ |
| 315 st | $\nu(P\text{-}J)_{sym}$ |

Tab.6: Zusammenfassung der ermittelten schwingungsspektroskopischen Daten der Verbindung $(CO)_4CrP_2J_3$ im Bereich von 700-300 $cm^{-1}$ mit Zuordnungsvorschlägen.

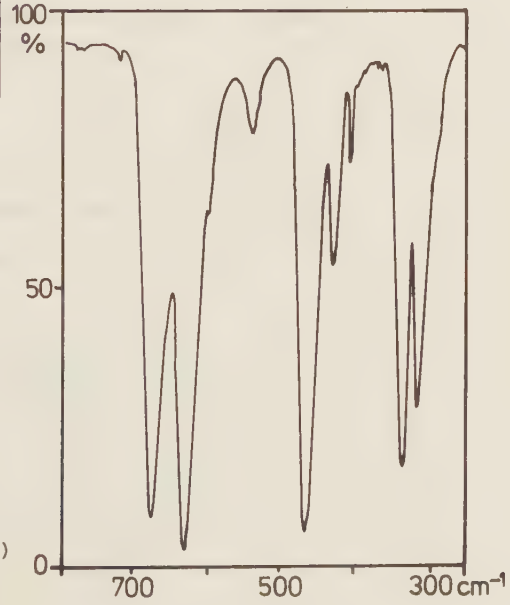



Abb. 7:

IR-Spektrum von $(CO)_4CrP_2J_3$ im Bereich 700 - 250 $cm^{-1}$ (Nujolverreib., CsJ-Platten)

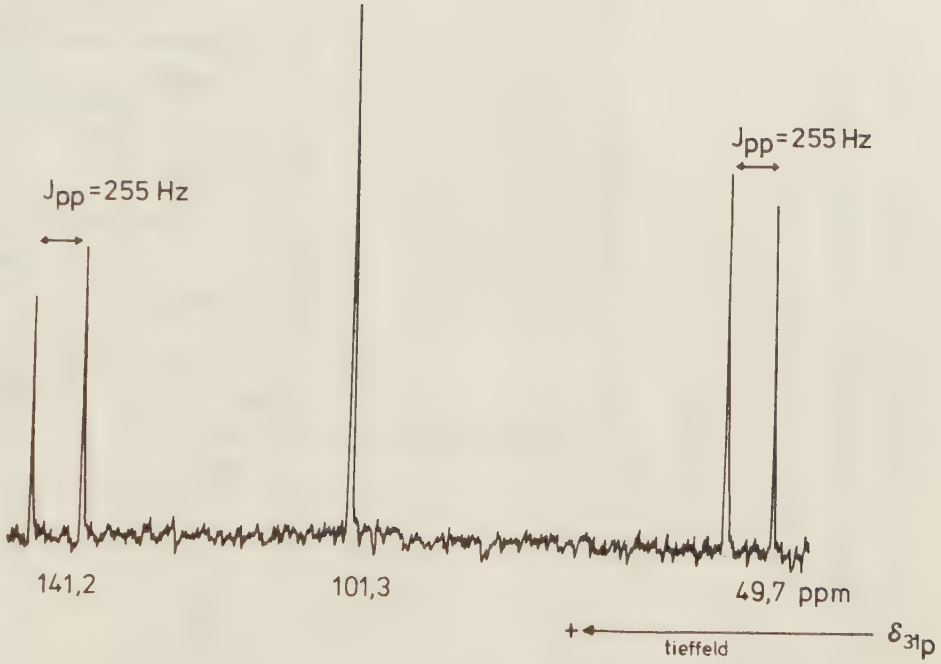



Abb. 8: 24,3-MHz-$^{31}$P-NMR-Spektrum von $(CO)_4CrP_2J_3$, gelöst in $C_6D_6$ (ext. Standard: 80% $H_3PO_4$)

### 1.3.4. Das $^{31}$P-NMR-Spektrum von $(CO)_4CrP_2J_3$

Das $^{31}$P-NMR-Spektrum einer Lösung von $(CO)_4CrP_2J_3$ in Deuterobenzol (ext. Standard: 80% $H_3PO_4$) weist bei Raumtemperatur 3 Signale auf (alle tieffeldverschoben): ein Dublett bei 141,2 ppm (Jpp = 255 Hz), ein Singulett bei 101,3 ppm sowie ein weiteres Dublett bei 49,7 ppm (Jpp = 255 Hz). Die beiden Dubletts stehen in einem relativen Intensitätsverhältnis von 1:1 (s. Abb. 8). Die Intensität des Singuletts ist temperaturabhängig.

Das Auftreten der beiden Dubletts beweist in diesem AB-Spektrum die Anwesenheit zweier unterschiedlich gebundener Phosphoratome (Abb. 9 a bzw. b). Das Singulett bei 101,3 ppm legt äquivalente Phosphoratome nahe ($A_2$-Spektrum), die sich bei einem Übergang von a nach c über b ergeben können. Dem Gleichgewichtszustand b muß dabei eine relativ große Lebensdauer zukommen.

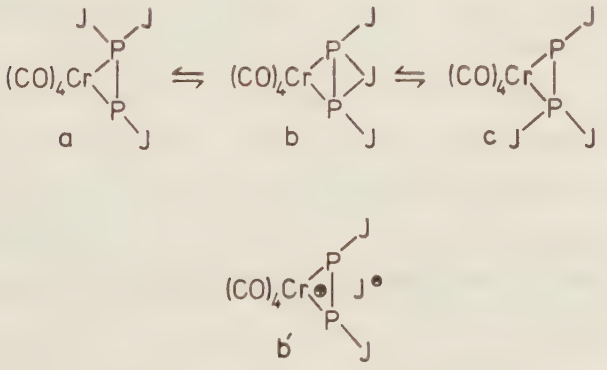



Abb. 9: Strukturvorschlag für $(CO)_4CrP_2J_3$

Eine ionische Struktur b' kann als Übergangszustand nicht ausgeschlossen werden, ist jedoch sehr unwahrscheinlich.

Das Studium der temperaturabhängigen $^{31}$P-NMR-Spektren zeigt eindeutig, daß mit steigender Temperatur die Konzentration von b(b') auf Kosten von a und c zunimmt. Dieser Effekt ist auch zu erwarten, wenn mit steigender Temperatur die Austauschgeschwindigkeit für das 3. Jodatom zunimmt. Die $^{31}$P--Kernresonanzspektren wurden im Temperaturbereich von +20° bis +86°C aufgenommen. Bei Temperaturen unterhalb von 20°C kristallisiert der Komplex in zunehmendem Maße aus, so daß die Aufnahme von Spektren nicht mehr möglich ist. Die deutliche Temperaturabhängigkeit der Intensitäten bei konstanter Lage der Signale läßt die diskutierten Bindungsvorstellungen a-c als sehr naheliegend erscheinen (Tab. 7).

| Temperatur der Probe in°C | Verhältnis der rel.Intensitäten Singulett : Dublett |
|---|---|
| 20° | 1 : 8 |
| 50° | 1 : 6 |
| 70° | 1 : 4 |
| 86° | 1 : 2 |

Tab. 7: Temperaturabhängigkeit der rel. Intensitäten der Signale von Singulett und Dublett im $^{31}$P-NMR-Spektrum von $(CO)_4CrP_2J_3$

Die Resonanzfrequenz der Phosphoratome liegt im $(CO)_4CrP_2J_3$ höher als die des freien $P_2J_4$-Moleküls, das eine chemische

Verschiebung von 170 ppm[53] (172,8 ppm eigener Wert, in Benzol) aufweist. Normalerweise sollte die chemische Verschiebung in Phosphan-Komplexen tiefer als im freien Phosphan liegen. Diese Beobachtung wurde bei $PH_3$-, $PF_3$- und Organophosphanen[54,55,56] gemacht. Allerdings ist der $P_2J_3$-Ligand nicht ohne weiteres mit dem $P_2J_4$ zu vergleichen, da im $P_2J_3$-Rest der Elektronenentzug am Phosphoratom durch das Fehlen eines Jod-Atoms vermindert ist, und somit die Abschirmung am Phosphorkern zunimmt. Die chemische Verschiebung $\delta(^{31}P)$ reagiert sehr empfindlich mit großen Veränderungen ihres Wertes auf solche Einflüsse der Elektronegativität oder Wertigkeit[57]. Die verschiedene Hybridisierung der beiden unterschiedlichen Phosphoratome im $P_2J_3$-Liganden verändert selbstverständlich in hohem Maße die Symmetrie der elektronischen Umgebung des Phosphorkerns[58]. So besitzt die J-P-Gruppierung mehr p-Charakter ( $\delta_I$ = 49,7 ppm), die $J_2P$-Gruppierung mehr $sp^3$-Charakter ( $\delta_{II}$ = 141,2 ppm). Der Gleichgewichtszustand b ( $\delta_{III}$ = 101,3 ppm) liegt zwischen beiden Hybridisierungszuständen. Die chemische Verschiebung der äquivalenten Phosphorkerne liegt aber um ca. 13% näher an der der $J_2P$-Gruppierung, was auf sterische Einflüsse und unterschiedliche Bindung zum Metall im Übergangszustand zurückzuführen ist.

Leider läßt sich der Lösungsmitteleinfluß auf diese "Fluktuation" nicht feststellen, da sich die Verbindung in polareren Lösungsmitteln entweder zersetzt oder nicht genügend löst.

### 1.3.5. Struktur von $(CO)_4CrP_2J_3$

Da die immer amorph bzw. feinkristallin anfallende Substanz eine Röntgenstrukturanalyse leider nicht möglich macht, ist man nur auf die in den vorherigen Abschnitten aufgezeigten analytischen und physikalischen Daten angewiesen. Der Komplex $(CO)_4CrP_2J_3$ weist IR-spektroskopisch eine cis-$(CO)_4ML_2$-Konfiguration auf, und weil er in Lösung monomer vorliegt, läßt sich die Struktur in Abb. 9 mit den $^{31}P$-NMR-Messungen am besten vereinbaren. Die möglichen Strukturen in Abb. 10 könnten höchstens für den Feststoff postuliert werden.

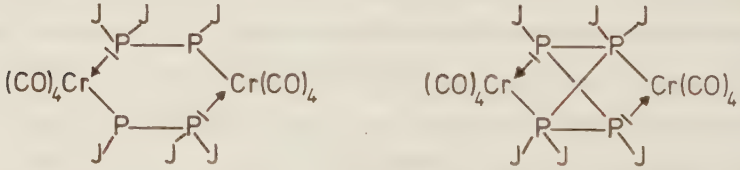



Abb. 10: Mögliche Strukturen für den Feststoff $(CO)_4CrP_2J_3$

### 1.3.6. Umsetzung von $(CO)_4CrP_2J_3$ mit Metallen

Da die erhoffte vollständige Enthalogenierung des Tetrajoddiphosphans zu Diphosphor bei der Reaktion von $Na_2[Cr(CO)_5]$ nicht eintrat, wurde versucht, diese am $(CO)_4CrP_2J_3$-Komplex durchzuführen, wobei auch hier wesentlich scheint, daß die koordinative Bindung des $P_2$-Liganden zum Übergangsmetall in keiner Phase der Umwandlungsreaktion verloren geht.

Überraschenderweise zeigen jedoch Umsetzungen mit gebräuchlichen Enthalogenierungsmitteln, wie Zinkstaub, Silberpulver, Quecksilber, Natrium-Amalgam und sogar Natrium-Kalium-Legierung keine Reaktion. Das Ausgangsprodukt $(CO)_4CrP_2J_3$ läßt sich in allen Fällen unverändert zurückgewinnen. Selbst Temperaturerhöhung auf 80°C und 72-stündiges Rühren erzwingen nur die typischen Zerfallsreaktionen in $Cr(CO)_6$ und polymere Phosphorjodide. Eine teilweise oder gar vollständige Enthalogenierung des $P_2J_3$-Liganden am Tetracarbonylkomplex tritt in keinem Fall ein.

Allgemein kann man feststellen, daß Subverbindungen des Phosphors mit Jod, wie die Phosphorjodide $(PJ)_n$, $(P_3J_5)_n$ und das später beschriebene $(P_3J_2)_n$ gegenüber Enthalogenierungsmitteln und Lewis-Basen außerordentlich stabil sind.

### 1.3.7. Umsetzung von $(CO)_4CrP_2J_3$ mit Hydriden

Die Reaktionen von $(CO)_4CrP_2J_3$ mit $LiAlH_4$ und $NaBH_4$ führen auch bei vorsichtiger Umsetzung in der Kälte hauptsächlich zu $PH_3$ und zu uneinheitlichen Abbauprodukten. Interessant ist hierbei, daß IR-spektroskopisch das Auftreten des recht beständigen Diphosphan-tetracarbonyl-chrom(o) cis-$(CO)_4Cr(PH_3)_2$ beobachtet wird.

Der Vergleich der IR-Daten im $\nu$(CO)-Bereich mit den von E.O.Fischer[59] gefundenen Werten in Tab. 8 zeigt, daß es sich um dieselbe Verbindung handelt:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| gef. | a | 2032 (st) | 1946 (st) | 1925 (sst) | 1891 (s) |
| Lit.59 | b | 2030 (st) | 1942 (st) | 1923 (sst) | 1890 (s) |
| a = Lösung in Toluol b = Lösung in n-Hexan | | | | | |

Tab. 8: Vergleich der IR-Daten im $\nu$(CO)-Bereich von $(CO)_4Cr(PH_3)_2$ mit Literaturdaten. Angaben in $cm^{-1}$.

Die Ausbeute an $(CO)_4Cr(PH_3)_2$ ist allerdings so gering, daß eine präparative Isolierung nicht gelingt. Außerdem bildet sich bei dieser Reaktion noch ein Gemisch von Jodphosphanen, wie $PH_2J$ und $PHJ_2$, die prinzipiell durch direkte Wasserstoffsubstitution oder Wasserstoff-Jod-Austauschreaktionen von Phosphan $PH_3$ mit $PJ_3$, $P_2J_3$-Ligand oder $P_2J_4$ entstehen können[60].

Im $^1$H-NMR-Spektrum (TMS, intern) findet man die Verbindungen $PH_2J$, $PHJ_2$ ( $(CO)_4Cr(PH_3)_2$ wird von Lösungsmittelprotonen vom Benzol überdeckt):

| Verbindung | Lit. | $\delta$ / ppm | | $J_{P-H}$ / Hz |
|---|---|---|---|---|
| $PHJ_2$ | gef.<br>60 | 3,70<br>3,40 | Dublett | 149<br>147 |
| $PH_2J$ | gef.<br>60 | 1,53<br>1,42 | Dublett | 176<br>171 |

Tab. 9: Vergleich der $^1$H-NMR-Daten von $PHJ_2$ und $PH_2J$ (in $C_6H_6$) mit Literaturwerten (in $C_6D_6$)

Weiterhin lassen sich im IR-Spektrum Banden bei 2370-2260 $cm^{-1}$ den $\nu$(P-H)-Absorptionen zuordnen.

### 1.3.8. Umsetzung von $(CO)_4CrP_2J_3$ mit Sauerstoff und Schwefel

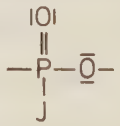
Leitet man in eine benzolische Lösung von $(CO)_4CrP_2J_3$ reinen, trockenen Sauerstoff, so bildet sich innerhalb von wenigen Stunden ein schmutzig-gelber unlöslicher Niederschlag, während sich die Lösung von braunrot nach kirschrot verfärbt. Der gelbe hydrolysenempfindliche Feststoff ist analytisch und IR-spektroskopisch mit dem von M. Baudler[61] erstmals dargestellten polymeren $(P_3J_2O_6)_n$ identisch. Die Verbindung entsteht ebenfalls leicht bei Raumtemperatur aus $P_2J_4$ unter den gleichen oben genannten Reaktionsbedingungen nach:

$$7\ P_2J_4 + 6\ O_2 \longrightarrow 2/n\ (P_3J_2O_6)_n + 8\ PJ_3 \qquad (8)$$

Auch bei der Reaktion von $(CO)_4CrP_2J_3$ mit $O_2$ wird $PJ_3$ gebildet.

Der Chromcarbonylrest zerfällt in thermodynamisch stabilen komponenten $Cr(CO)_6$ und Cr, die bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches im Lösungsmittel bzw. als Verunreinigung im $(P_3J_2O_6)_n$ gefunden werden.

Das IR-Spektrum des $(P_3J_2O_6)_n$ in Abb. 11 zeigt beträchtliche Ähnlichkeit mit dem des $P_4O_{10}$. Die polymere Substanz dürfte als bevorzugtes Strukturelement die Gruppierung:



enthalten[61].

Das IR-Spektrum zeigt im Gebiet oberhalb von 1000 $cm^{-1}$ eine verhältnismäßig scharfe Bande bei 1290 $cm^{-1}$, die der P=O-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Der breite Bereich starker Absorptionen von 820-970 $cm^{-1}$ entspricht dem P-O-P--Valenzschwingungsgebiet, wie es auch bei den kettenförmigen Polyphosphaten beobachtet wird[62].

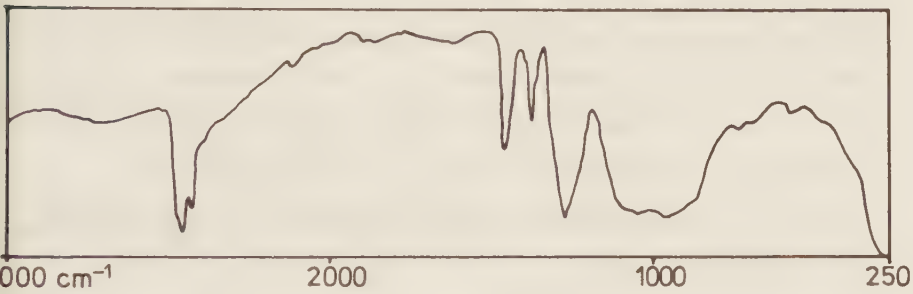



Abb. 11: IR-Spektrum von $(P_3J_2O_6)_n$ (Nujolverreibung)

Bei der Oxydation von $(CO)_4CrP_2J_3$ wird die Ligandenfunktion des P-Restes nicht erhalten, sondern es bilden sich die thermodynamisch stabilsten Produkte. Das gleiche beobachtet man auch bei der Reaktion des Komplexes mit elementarem Schwefel.

Setzt man $(CO)_4CrP_2J_3$ mit elementarem Schwefel um in Benzol, so findet man im Reaktionsgemisch neben $Cr(CO)_6$ und einem unlöslichen braunen Produkt gelbes $P_4S_7$, das leicht mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und umkristallisiert werden kann. Daneben beobachtet man massenspektroskopisch im Rückstand noch

die Massepeaks bei m/e = 474 für die Verbindung $P_4S_3J_2^+$ und m/e = 444 für $PSJ_3^+$. Beide Verbindungen sind bekannt[63,64], und können auch aus $P_2J_4$ bzw. $PJ_3$ durch Umsetzung mit Schwefel entstehen.

### 1.3.9. Umsetzung von $(CO)_4CrP_2J_3$ mit Organophosphanen

Bei der Umsetzung von $(CO)_4CrP_2J_3$ mit Triphenylphosphan oder Tricyclohexylphosphan in Benzol bei Raumtemperatur wird weder der $P_2J_3$-Ligand verdrängt, noch tritt eine CO-Substitution ein. Es wird vielmehr ein PJ-Teilchen abstrahiert und, unabhängig von der eingesetzten Menge, ein Phosphan-Molekül addiert, so daß Komplexe des Typs $(CO)_4CrPJ_2 \cdot PR_3$ resultieren ( $R = C_6H_5$, $C_6H_{11}$ ).

Diese rotbraunen bzw. hellbraunen Verbindungen sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit denen sie nicht reagieren, wie Benzol, Petroläther, Cyclohexan, Tetrahydrofuran u.a. schwerlöslich, so daß ihre Reinigung Schwierigkeiten bereitet. Detaillierte Aussagen über die Strukturverhältnisse in diesen Komplexen können wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht gemacht werden. Möglicherweise handelt es sich um dimere Verbindungen, in denen die Phosphane an die J-Atome der verbrückenden $PJ_2$-Gruppen koordiniert sind (Abb. 12).

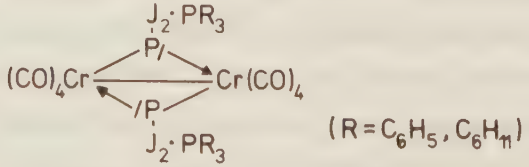



Abb. 12: Strukturvorschlag für den Komplex $[(CO)_4Cr\{PJ_2\}\cdot PR_3]_2$ (R = Ph, Cy)

Dafür spricht das IR-Spektrum im $\nu$(CO)-Absorptionsbereich, das Ähnlichkeit mit dem der Verbindung $[(CO)_4Cr\{P(CH_3)_2\}]_2$ besitzt (Tab.10 u. Abb. 13).

| Verbindung | $\nu$(CO)-Absorptionen/$cm^{-1}$ | Lit. |
|---|---|---|
| $[(CO)_4Cr\{PJ_2\}\cdot PR_3]_2$ ( R = Ph,Cy ) | 2040 (sst),1920 (sst,br) | gef. |
| $[(CO)_4Cr\{P(CH_3)_2\}]_2$ | 2013 (sst),1950 (sst) | 36 |

Tab.10: Vergleich der IR-Daten im $\nu$(CO)-Bereich der $[(CO)_4Cr(PX_2)]_2$ in Nujol

Außerdem beobachtet man im IR-Spektrum bis 250 $cm^{-1}$ keine P-J-Valenzschwingungen, die in freien $PJ_2$-Gruppen im Bereich von 300-350 $cm^{-1}$ auftreten sollten.

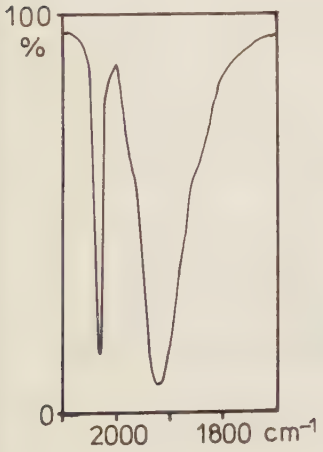



Abb. 13: $\nu$(CO)-Absorptionen von $[(CO)_4Cr\{PJ_2\}\cdot PR_3]_2$ (Nujolverreibung)

### 1.3.10. Darstellung von cis-$(CO)_4Cr(PF_3)_2$ aus $(CO)_4CrP_2J_3$

Setzt man $(CO)_4CrP_2J_3$ mit $AgBF_4$ in Toluol langsam in der Kälte um, so bildet sich in geringer Ausbeute sehr flüchtiges hellgelbes cis-$(CO)_4Cr(PF_3)_2$. Die erwartete Substitution von Jod durch Fluor tritt bei dieser Reaktion ein, jedoch unter Spaltung der P-P-Bindung und Perfluorierung. Es ist zu vermuten, daß der hypothetische Komplex $(CO)_4CrP_2F_3$ durch die große Elektronegativität (nur noch schwache Lewis-Basizität des P-Atoms)[65] und große Bindungsenergie der P-F-Bindung (ca. doppelt so groß wie die P-J-Bindung[66,67]) kinetisch nicht stabil ist, bzw. die beschriebene Fluktuation des Fluor-Liganden am Phosphor nicht stabilisiert werden kann (s. Kap. B 1.3.4.).

Der bislang unbekannte Komplex cis-$(CO)_4Cr(PF_3)_2$ ist im Gegensatz zu anderen $PF_3$-Komplexen sehr labil. In Lösung tritt bei Erwärmung und Lichteinwirkung sehr schnell Zersetzung ein. $^{31}P$-NMR-Untersuchungen lassen wegen der großen Zersetzlichkeit in Lösung keine eindeutigen Aussagen zu. Ein Vergleich der IR-spektroskopischen Daten mit denen des cis-$(CO)_4Cr(PH_3)_2$--Komplexes[59] zeigt auch beim $(CO)_4Cr(PF_3)_2$ die für die Molekülsymmetrie $C_{2v}$ zu erwartenden $\nu$(CO)-Grundschwingungen der Rassen A (2-fach), $B_1$ und $B_2$, von denen eine $A_1$-Schwingung jeweils die kurzwelligste und die $B_2$-Schwingung die langwelligste ist (Abb. 14, Tab. 11).

| $\nu$(CO)-Absorptionsfrequenzen($cm^{-1}$) | | | |
|---|---|---|---|
| $A_1^{(2)}$ | $A_1^{(1)}$ | $B_1$ | $B_2$ |
| 2098 (st) | 2020 (st) | 2008 (st) | 1982 (s) |

| $\nu$(PF)-Absorptionsfrequenzen($cm^{-1}$) Lit.68 | | |
|---|---|---|
| 886 (m) | 868 (s) | 849 (m) |

Tab. 11 : IR-Absorptionen von cis-$(CO)_4Cr(PF_3)_2$ in Toluol-Lösung

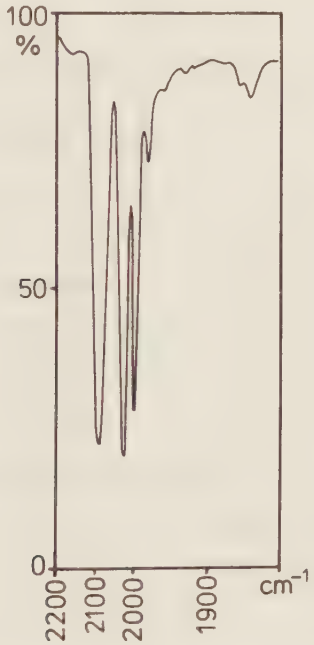



Abb. 14: IR-Spektrum von cis-$(CO)_4Cr(PF_3)_2$ im $\nu$(CO)-Bereich (in Toluol-Lösung)

| Verbindung | $A_1^{(2)}$ | $A_1^{(1)}$ | $B_1$ | $B_2$ | Lit. |
|---|---|---|---|---|---|
| $(CO)_4Cr(PH_3)_2$ | 2030 (st) | 1942 (st) | 1923 (sst) | 1890 (s) | 59 |
| $(CO)_4Mo(PCl_3)_2$ | 2072 (st) | 2004 (st) | 1994 (sst) | 1986 (s) | 59 |
| $(CO)_4Mo(PF_3)_2$ | 2087 (st) | 2014 (st) | 2011 (st) | 1990 (s) | 69 |
| $(CO)_4Cr(PF_3)_2$ | 2098 (st) | 2020 (st) | 2008 (sst) | 1982 (s) | gef. |

Tab. 12: Vergleich der $\nu$(CO)-Absorptionen ($cm^{-1}$) von cis-$(CO)_4M(PX_3)_2$-Komplexen

Das IR-Spektrum zeigt, außer dem Vorliegen der cis-Konfiguration, daß $PF_3$ in seiner am $\sigma$-Donor- und $\pi$-Akzeptoranteil resultierenden effektiven Ladungsübertragung P⟶Metall schwächer ist. Dies erkennt man an der Verschiebung der $\nu$(CO)-Absorption gegenüber $PH_3$ und $PCl_3$. Ein Vergleich mit den $\nu$(CO)-Absorptionsfrequenzen des cis-$(CO)_4Mo(PF_3)_2$-Komplexes[69] in Tab. 12 bestätigt dieses Ergebnis.

Die analytische Sicherung des cis-$(CO)_4Cr(PF_3)_2$-Komplexes erfolgte durch das Massenspektrum. In diesem treten neben dem Molekülion $(CO)_4Cr(PF_3)_2^+$, das die berechnete Isotopenhäufigkeit zeigt, zahlreiche Fragmente auf, die durch Verlust sowohl von CO- als auch von $PF_3$-Liganden bzw. von F-Atomen entstehen (Tab. 13):

| m/e | Zuordnung | $I_{rel.}$ % | m/e | Zuordnung | $I_{rel.}$ % |
|---|---|---|---|---|---|
| 83 | $CrP^+$ | 64,1 | 208 | $(CO)_2CrP_2F_2^+$ | 0,7 |
| 102 | $CrPF^+$ | 19,4 | 246 | $(CO)_2CrP_2F_4^+$ | 0,2 |
| 111 | $(CO)CrP^+$ | 2,4 | 205 | $(CO)_3CrPF_2^+$ | 0,1 |
| 130 | $(CO)CrPF^+$ | 3,2 | 224 | $(CO)_3CrPF_3^+$ | 0,8 |
| 140 | $CrPF_3^+$ | 100,0 | 252 | $(CO)_4CrPF_3^+$ | 0,4 |
| 149 | $(CO)CrPF_2^+$ | 3,8 | 274 | $(CO)_3CrP_2F_4^+$ | 1,2 |
| 158 | $(CO)_2CrPF^+$ | 0,2 | 312 | $(CO)_3Cr(PF_3)_2^+$ | 6,8 |
| 168 | $(CO)CrPF_3^+$ | 28,7 | 340 | $(CO)_4Cr(PF_3)_2^+$ | 39,2 |
| 171 | $CrP_2F_3^+$ | 4,1 | | | |
| 196 | $(CO)_2CrPF_3^+$ | 8,9 | | | |

Tab. 13: Massenspektroskopische Daten der Verbindung $(CO)_4Cr(PF_3)_2$

## 1.4. Reaktionen von $P_2J_4$ mit Mangancarbonyl-Komplexen

Reaktionen von $Mn_2(CO)_{10}$ und $Na[Mn(CO)_5]$ mit $P_2J_4$ ergeben nur uneinheitliche polymere Produkte und große Mengen $(CO)_5MnJ$. Die Enthalogenierung zu komplexierbaren Phosphorsubjodiden gelingt nicht.

Läßt man $\eta$-$C_5H_5Mn(CO)_3$ oder den durch UV-Bestrahlung in THF dargestellten $\eta$-$C_5H_5Mn(CO)_2(THF)$-Komplex mit $P_2J_4$ reagieren, so erhält man in beiden Fällen geringe Mengen der bislang unbekannten Verbindung $\eta$-$C_5H_5Mn(CO)_2PJ_3$. Die Komplexierung des $P_2J_4$ ist nicht möglich, dagegen wird das beim Zerfall des $P_2J_4$ entstehende $PJ_3$ gebunden. $\eta$-$C_5H_5Mn(CO)_2PJ_3$ läßt sich allerdings leichter aus $PJ_3$ und $\eta$-$C_5H_5Mn(CO)_2(THF)$ direkt darstellen.

Die Verbindung ist dunkelrot und löst sich unter langsamer Zersetzung in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol.

Das IR-Spektrum im $\nu$(CO)-Absorptionsbereich zeigt Abb. 15:

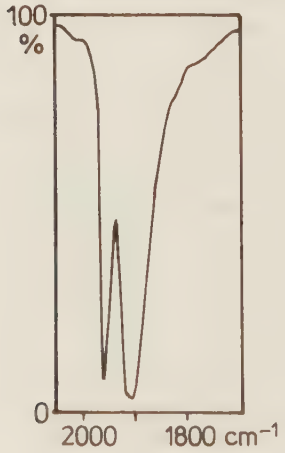



Abb. 15: IR-Spektrum im $\nu$(CO)-Bereich von $\eta$-$C_5H_5Mn(CO)_2PJ_3$

( in n-Hexan )

Tab. 14 enthält die $\nu$(CO)-Valenzschwingungen von $\eta$-$C_5H_5Mn(CO)_2PJ_3$ sowie die einiger anderer $\eta$-$C_5H_5Mn(CO)_2PR_3$-Komplexe:

| Verbindung | (CO) (A') | (CO) (A") | Lit. |
|---|---|---|---|
| $CpMn(CO)_2PF_3$ | 1996 | - | 70 |
| $CpMn(CO)_2PCl_3$ | 1992 | - | 70 |
| $CpMn(CO)_2PJ_3$ | 1964 (sst) | 1902 (sst) | gef. |
| $CpMn(CO)_2PH_3$ | 1958 (sst) | 1899 (sst) | 71 |
| $CpMn(CO)_2P(C_6H_5)_3$ | 1934 (sst) | 1862 (sst) | 72 |

Tab. 14: IR-Daten von $\eta$-$C_5H_5Mn(CO)_2$Phosphan-Komplexen im $\nu$(CO)-Absorptionsbereich ($cm^{-1}$)

Entsprechend der sehr niedrigen Symmetrie des Komplexes ($C_s$, Liganden als Punktmassen) werden jeweils zwei CO-Valenzschwingungsbanden beobachtet. Hinsichtlich seiner $\sigma$-Donor- und $\pi$-Akzeptoreigenschaften läßt sich die $PJ_3$-Gruppe problemlos in die Reihe der Phosphan-Liganden einordnen[70].

$^{31}$P-NMR-Messungen ließen sich nicht durchführen, da paramagnetische Verunreinigungen anwesend waren.

## 1.5. Reaktionen von $P_2J_4$ mit Carbonyl-Komplexen der VIII.-Nebengruppe

### 1.5.1. Umsetzung von $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$ und $Fe_3(CO)_{12}$ sowie $Na_2[Fe(CO)_4]$ mit $P_2J_4$

Reaktionen der Eisencarbonyle mit $P_2J_4$ ergeben ausschließlich polymere Phosphorjodide und $(CO)_4FeJ_2$ als Hauptprodukt. Eine gezielte Komplexierung oder eine oxidative Addition des Tetrajoddiphosphans an das Eisen kann nicht beobachtet werden.

Setzt man hingegen $Na_2[Fe(CO)_4]$ mit $P_2J_4$ in Benzol um, so entsteht neben nicht auftrennbaren und identifizierbaren Substanzen und $(CO)_4FeJ_2$ eine braune feinkristalline Verbindung, die chromatographisch isoliert werden kann. Die sehr zersetzliche Substanz - sie bildet $(CO)_4FeJ_2$ und $(PJ)_n$ beim Stehen in Lösung - ist vermutlich der zweikernige phosphorverbrückte Komplex $(CO)_3FeJ(PJ_2)_2JFe(CO)_3$ (Abb. 16). Die analytische Zusammensetzung und das IR-Spektrum deuten auf diese Verbindung hin.

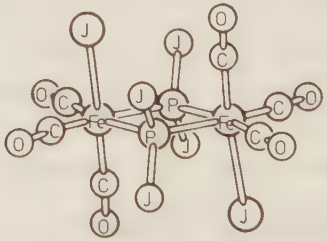



Abb. 16: Strukturvorschlag für $(CO)_3FeJ(PJ_2)_2JFe(CO)_3$

Eine eindeutige Charakterisierung gelang nicht. Ein Vergleich der CO-Valenzschwingungsfrequenzen im IR-Spektrum mit denen der bekannten Verbindung $(CO)_3FeJ[P(CH_3)_2]_2JFe(CO)_3$ [73] zeigt Tab. 15. und Abb. 17.

| Verbindung | $\nu$(CO)-Absorptionsbanden ($cm^{-1}$) | Lit. |
|---|---|---|
| $(CO)_3FeJ[P(CH_3)_2]_2Fe(CO)_3$ | 2062(st) 2020(mst) 1995(m) 1974(s) | gef. |
| $(CO)_3FeJ(PJ_2)_2JFe(CO)_3$ | 2069(st) 2014(mst) 2002(m) 1982(s) | 73 |

Tab. 15: Vergleich der IR-Daten der P-verbrückten $[(CO)_3FeJ(PX_2)]_2$-Komplexe ( X = $CH_3$ bzw. J ) (Nujolverreibung)

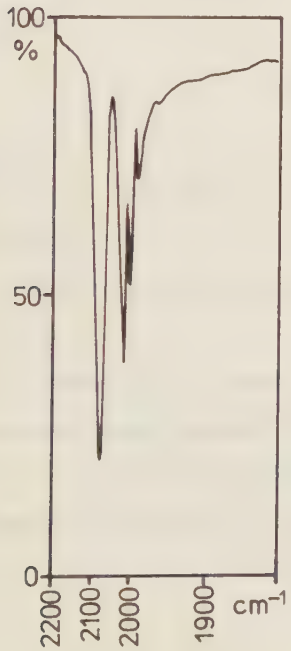



Abb. 17: IR-Spektrum im $\nu$(CO)-Bereich von $[(CO)_3FeJ(PJ_2)]_2$ (in n-Hexan)

Wahrscheinlich verläuft die Bildung dieses Komplexes über den Di-$\mu$-dijodphosphido-bis-(tricarbonyleisen)-Komplex $[(CO)_3Fe(PJ_2)]_2$, der durch freies Jod, unter Auftrennung der Fe-Fe-Metallbindung, zum $(CO)_3FeJ(PJ_2)_2Fe(CO)_3$ oxidiert wird.

### 1.5.2. Reaktionen von $P_2J_4$ mit Carbonyl-Komplexen des Kobalts

Der 1975 von L.Marcó und A.Vizi-Orosz beschriebene[13,14] Phosphido-Kobaltcarbonyl-Cluster $(CO)_6Co_2P_2$ ist der erste und einzige bekannte Komplex mit einem am Übergangsmetall--Komplex stabilisierten Diphosphor-Molekül (vgl. Abb. 18).

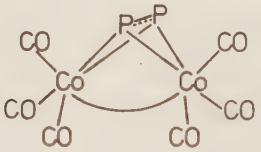
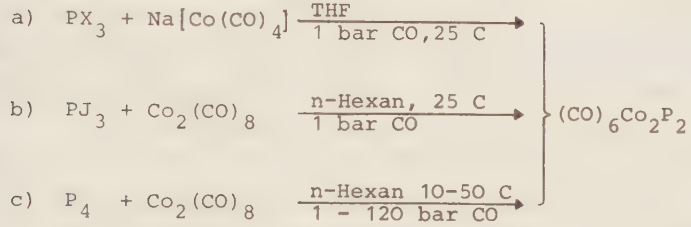



Abb. 18: Strukturvorschlag für den $(CO)_6Co_2P_2$-Cluster

Der stabilen Verbindung, die bei Raumtemperatur als rotes Öl vorliegen soll, wurden folgende $\nu$CO-Absorptionsfrequenzen im IR-Spektrum zugeschrieben: 2100,6(m), 2066,3(sst), 2045,5(st), 2041,5(st) und 2028,5(m) $cm^{-1}$ (gemessen in n-Hexan).

Der $(CO)_6Co_2P_2$-Komplex sollte zu Vergleichszwecken dargestellt werden. In der Literatur[14] sind die Darstellungsmöglichkeiten wie folgt angegeben:




( Gl.9-11 )

( X = Cl, Br, J )

Bei diesen drei Reaktionen entstehen noch die Clusterverbindungen: $(CO)_3CoP_3$, $(CO)_9Co_3P$ und $[PCo_3(CO)_8]_3$.

Die von uns in genauer Anlehnung an die Literaturvorschrift versuchte Darstellung des $(CO)_6CoP_2$-Komplexes gelang in keinem Fall. Die Reaktionen lieferten nur uneinheitliche und polymere Produkte, die sich auch auf verschiedenen Säulenmaterialien nicht auftrennen ließen.

Sollte ein $(CO)_6Co_2P_2$-Cluster existieren, dann müßte er mit großer Wahrscheinlichkeit, wie ähnliche Cluster-Verbindungen (z.B.: $(CO)_6Co_2(C_2H_2)$[74]) bei Raumtemperatur im festen Aggregatzustand vorliegen und nicht als Öl, wie er beschrieben wurde.

Die Umsetzung von $P_2J_4$ mit $Co_2(CO)_8$ verlaufen analog zu denen mit $PJ_3$. Es werden hier neben den nicht auftrennbaren braunen Kobaltcarbonyl-Substanzgemischen noch polymere $(PJ)_n$-Verbindungen gefunden.

Die Reaktion von $Na[Co(CO)_4]$ mit $P_2J_4$ liefert allerdings neben großen Mengen $Co_4(CO)_{12}$ ein jodfreies, sehr luftempfindliches schwarzes Produkt, das die ungefähre Zusammensetzung $(CO)_7Co_3P_2$ aufweist.

Das IR-Spektrum in Abb. 19 zeigt mehrere Banden zwischen 2082 bis 1936 $cm^{-1}$, die terminalen CO-Valenzschwingungen zugeordnet werden können, sowie zwei weitere starke Absorptionsbanden bei 1823 und 1810 $cm^{-1}$ von verbrückenden CO-Gruppen.

Eine weitere Untersuchung dieser Verbindung konnte wegen ihrer großen Zersetzlichkeit nicht vorgenommen werden.

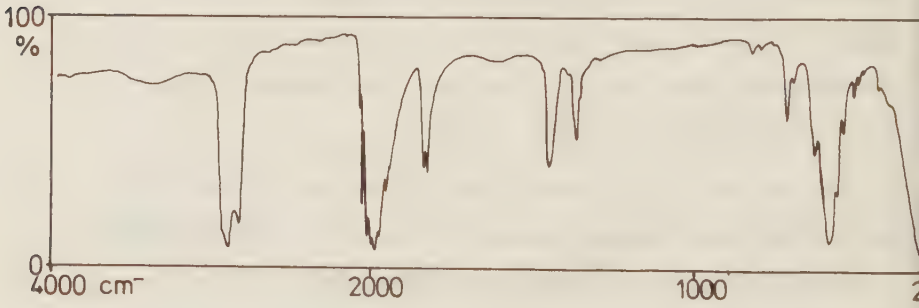



Abb. 19: IR-Spektrum der Verbindung "$(CO)_7Co_3P_2$" in Nujol

### 1.5.3. Umsetzung von $Ni(CO)_4$ mit $P_2J_4$

Bringt man $P_2J_4$ als Suspension in Pentan bei -70° C mit $Ni(CO)_4$ zur Reaktion, so bildet sich eine rote Lösung, die nur bei Temperaturen unter 0° C beständig ist. Beim Erwärmen setzt heftige CO-Entwicklung ein und es scheidet sich metallisches Nickel ab.

Das IR-Spektrum der kalten roten Lösung zeigt drei sehr scharfe (CO)-Valenzschwingungsbanden (vgl. Abb. 20).

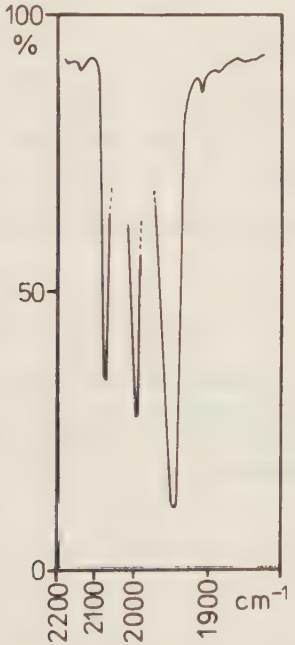



Abb. 20: $\nu$(CO)-Bereich der Reaktionslösung ($Ni(CO)_4$ + $P_2J_4$)
$\nu$(CO)-Absorptionen des $Ni(CO)_4$ wurden eliminiert.

Vergleicht man dieses Spektrum mit den $\nu$(CO)-Absorptionsbanden der Verbindungen $[(CO)_3Ni]_2P_2R_4$ ( R = $CH_3$, $C_6H_5$)[36] in Tab. 16, so kann man bei der Umsetzung mit $P_2J_4$ annehmen, daß sich bei tiefen Temperaturen der Komplex $[(CO)_3Ni]_2P_2J_4$ gebildet hat, der dann beim Erwärmen in Nickel, Nickeljodid, $PJ_3$, $(PJ)_n$ und CO zerfällt.

| Verbindung | (CO)-Valenzschwingungen ($cm^{-1}$) | Lit. |
|---|---|---|
| $[(CO)_3Ni]_2P_2(C_6H_5)_4$ | 2066(st), 2042(st), 2000(sst) | 36 |
| $[(CO)_3Ni]_2P_2(CH_3)_4$ | 2072(st), 1992(sst), 1947( m ) | 36 |
| "$[(CO)_3Ni]_2P_2J_4$" | 2068(st), 2005(st) , 1952(sst) | gef. |

Tab. 16: $\nu$-CO-Absorptionsfrequenzen von $[(CO)_3Ni]_2P_2R_4$-Komplexen

Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß noch weitere $\nu$(CO)-Absorptionen vorhanden sind, da das überschüssige $Ni(CO)_4$ mit seinen Banden zwischen 2046-2007 $cm^{-1}$ den Bereich teilweise verdeckt.

## 2. Ergänzende Reaktionen

### 2.1. Umsetzung von $Na[Cr(CO)_5]$ mit $As_2J_4$

Setzt man $Na_2[Cr(CO)_5]$ mit $As_2J_4$ in Toluol bei Raumtemperatur um, so erhält man neben $Na_2[Cr_2(CO)]_{10}$ ,NaJ und braunen polymeren Produkten einen großen Anteil an $AsJ_3$

Die Disproportionierung nach Gl.(12)

$$2\ As_2J_4 \longrightarrow AsJ_3 + J_2 + 3/n\ (AsJ)_n \qquad (12)$$

ist noch stärker begünstigt, als die des $P_2J_4$. Die Darstellung des analogen $(CO)_4CrAs_2J_3$-Komplexes gelingt nicht, dafür wird bei der obigen Umsetzung in der Kälte bei -30°C eine blaugrüne Lösung erhalten, die bis ca. 0°C beständig ist. Bei höheren Temperaturen tritt ein Farbumschlag nach rotbraun ein.

Das IR-Spektrum der blauen Lösung zeigt Abb. 21 und Tab. 17.

| Verbindung | $\nu$(CO)-Absorptionen in $cm^{-1}$ | Lit. |
|---|---|---|
| " $[(CO)_5Cr]_2AsJ$" | 2089(s), 2027(m), 1991(sst), 1960(s) | gef. |
| $[(CO)_5Cr]_2AsC_6H_5$ | 2082(s), 2032(m), 1984(sst), 1953(s) | 75 |

Tab. 17: Vergleich der IR-Daten im $\nu$(CO)-Bereich der Komplexe " $[(CO)_5Cr]_2AsJ$" und $[(CO)_5Cr]_2AsC_6H_5$ (gelöst in Toluol bzw. n-Hexan)

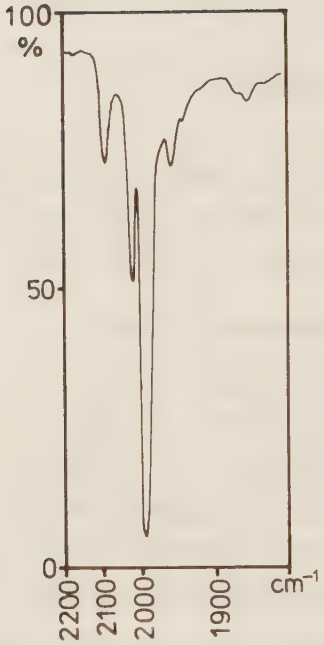



Abb. 21: IR-Spektrum im $\nu$(CO)-Bereich von"$[(CO)_5Cr]_2AsJ$" (in Toluol)

Der bekannte blaue Phenylarsiniden-Komplex $[(CO)_5Cr]_2AsC_6H_5$ besitzt ein ähnliches IR-Spektrum mit 4 $\nu$(CO)-Absorptionen, das auf eine gestörte $C_{4v}$-Symmetrie der $Cr(CO)_5$-Gruppe hinweist.

Für die Bindung des 4-Elektronen-Liganden J-$\overline{As}$| kommen, wie für $C_6H_5$-$\overline{As}$|, zwei Alternativen in Frage (Abb. 22).

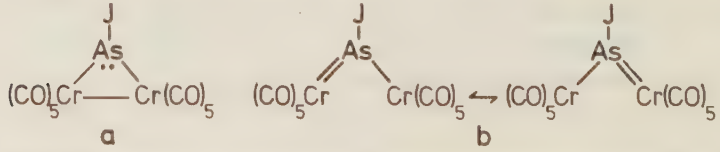



Abb. 22: Strukturmöglichkeiten des Jodarsiniden-Komplexes

Für den Arseniden-Komplex konnte die Struktur b in Abb. 22 durch eine Strukturanalyse nachgewiesen werden[76]. Die Isolierung des hier vermutlich gebildeten, thermisch sehr labilen Jodarsiniden-Komplexes gelang dagegen nicht.

## 2.2. Darstellung des neuen polymeren Phosphorjodids $(P_3J_2)_n$

Wie sich bei fast allen bisherigen Umsetzungen zeigte, disproportioniert $P_2J_4$ leicht nach:

$$2\ P_2J_4 \longrightarrow PJ_3 + 3/n\ (PJ)_n + J_2 \qquad (13)$$

Dies geschieht umso leichter, je stärker das Gleichgewicht nach rechts - durch das Abfangen von $PJ_3$ oder $J_2$ - verschoben wird. Außerdem wird beobachtet, daß $P_2J_4$, das sich mäßig in Äther oder THF löst, schon durch Spuren von Schwermetallsalzen in diesem Zerfall beschleunigt wird.

Rührt man $P_2J_4$ in THF mit $CoBr_2$ oder $NiBr_2$, so entsteht nach kurzer Zeit ein brauner kristalliner Feststoff der Zusammensetzung $(P_3J_2)_n$. Da wenig $PJ_3$ gefunden wird, kann folgende Disproportionierung angenommen werden:

$$3\ P_2J_4 \longrightarrow 2/n\ (P_3J_2)_n + 4\ J_2 \qquad (14)$$

Das ausgeschiedene Jod kann quantitativ bestimmt werden. Es zeigt sich, daß $CoBr_2$ und $NiBr_2$ nur als Katalysator fungieren, da sie praktisch wieder unverändert isoliert werden können.

Ein Phosphorjodid-Polymer ähnlicher Zusammensetzung entsteht, wenn $P_2J_4$ mit UV-Licht in Cyclohexan bestrahlt wird[77]:

$$P_2J_4 \longrightarrow 1{,}17\ PJ_3 + 1/6n\ (P_5J_3)_n \qquad (15)$$

Das $(P_3J_2)_n$-Polymer (Abb.23) ist in allen Lösungsmitteln unlöslich. Die kleinen braunen Kristalle sind außergewöhnlich luftstabil und hydrolyseunempfindlich. So reagiert $(P_3J_2)_n$ erst mit kochendem Wasser, und eine Oxidation mit $J_2$ zu $PJ_3$ ist erst in siedendem Toluol möglich!

Das IR-Spektrum in Abb.24 zeigt zwei P-J-Valenzschwingungen bei 327 und 307 $cm^{-1}$.

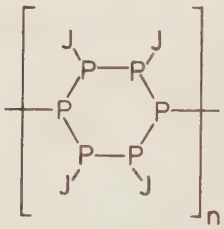



Abb. 23: Strukturvorschlag für $(P_3J_2)$

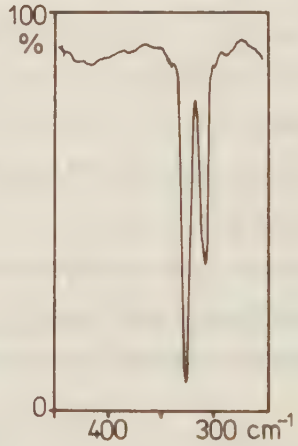



Abb. 24: IR-Spektrum von $(P_3J_2)_n$ im Bereich der $\nu$(PJ)-Absorptionen. (Nujolverreibung, CsJ-Platten)

# 3. Reaktionen von weißem Phosphor mit Übergangsmetallkomplexen

## 3.1. Allgemeines

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, kann $P_2J_4$ im freien oder komplexierten Zustand nicht vollständig enthalogeniert werden. So führt die Umsetzung mit $Na[Cr(CO)_5]$ nur zu $\{P_2J_3\}$ im $(CO)_4CrP_2J_3$, und Versuche zur weiteren Enthalogenierung des komplexgebundenen $\{P_2J_3\}$ schlugen fehl. Im Gegensatz dazu steht die von L.Marcó et al. beschriebene Reaktion zwischen $PX_3$ (X = Cl, Br, J) und $Na[Co(CO)_4]$ bzw. $P_4$ und $Co_2(CO)_8$, die zum ersten Diphosphorkomplex, dem $(CO)_6Co_2P_2$ führte[13,14]. Da sich diese beiden Synthesen nicht reproduzieren ließen und auch Varianten in der Umsetzung nicht den gewünschten Erfolg brachten, sollte die Anwendbarkeit von elementarem Phosphor zur Darstellung von $N_2$-analogen $P_2$-Komplexen an anderen Carbonylkomplexen untersucht werden.

Reaktionen zwischen weißem Phosphor und Metallkomplexen sind nur in ganz wenigen Fällen beschrieben. Das erste und bislang einzige $P_4$-Komplex wurde 1971 von A.P.Ginsberg et al. dargestellt[27]. Bei der Umsetzung von weißem Phosphor mit $(R_3P)_3RhCl$ wird unter Verdrängung eines Phosphans $(R_3P)_2Rh(Cl)P_4$ gebildet. Die Komplexe spalten das Phosphor-Molekül allerdings sehr leicht wieder ab. Die Autoren vermuten keine fixierte Bindung des Metalls an eines der vier P-Atome, vielmehr

wird eine flexible Wechselwirkung zwischen Mehrzentrenbindungen in den Tetraederflächen des $P_4$-Moleküls und dem Rhodium angenommen. Sowohl P.G.Perkins[78] als auch R.van Wazer[20] beschreiben infolge SCF- bzw. NOCOR-Rechnungen die Existenz von Mehrzentrenbindungen in den Flächenmitten des $P_4$-Tetraeders. So erscheint die fluktuierende Bindung eines Übergangsmetallatoms über den Tetraederflächen logischer als diejenige an die wenig nukleophilen P-Atome. Trotzdem kommen keine starken Wechselwirkungen zustande, wie das leichte Dissoziieren von $P_4$ im Rh-Komplex zeigt.

Ein zweites Beispiel für die Reaktion zwischen $P_4$ und einem Metallkomplex wurde von L.F. Dahl et al.[79] beschrieben. Ihnen gelang die Synthese von $\eta$-$(C_5H_5)_4CoP_4$ durch Umsetzung von $P_4$ mit $\eta$-$(C_5H_5)Co(CO)_2$. Der strukturell untersuchte Cluster enthält abwechselnd P- und Co-Atome an den Ecken eines verzerrten Würfels. Hier kommt es somit zur Spaltung des $P_4$-Moleküls in P-Atome.

## 3.2. Darstellung von $[(CO)_4Fe]_3P_4$ aus $Fe_2(CO)_9$ und $P_4$

Läßt man $Fe_2(CO)_9$ mit $P_4$ in Benzol bei Raumtemperatur reagieren, so entsteht nach Gl.15 ein Komplex der Zusammensetzung $[(CO)_4Fe]_3P_4$:

$$3\ Fe_2(CO)_9 + 2\ P_4 \longrightarrow 2\ [(CO)_4Fe]_3P_4 + 3\ CO \qquad (15)$$

Da bei dieser Reaktion keine quantitative CO-Entwicklung nach Gl.15 beobachtet wird und größere Mengen $Fe(CO)_5$ gebildet werden, könnte auch eine direkte Addition des weißen Phosphors an ein $Fe(CO)_4$-Fragment, welches sich immer durch Zerfall von $Fe_2(CO)_9$ in Lösung bildet, nach Gl.16 erfolgen:

$$3\ Fe_2(CO)_9 + P_4 \longrightarrow [(CO)_4Fe]_3P_4 + 3\ Fe(CO)_5 \qquad (16)$$

### 3.2.1. Eigenschaften

Die rotbraune, extrem luftempfindliche Verbindung $[(CO)_4Fe]_3P_4$ ist in inerten organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol oder Chloroform relativ gut mit blutroter Farbe löslich, zersetzt sich jedoch innerhalb weniger Stunden unter CO-Entwicklung. In polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran erfolgt der Zerfall innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur. Wärme und besonders Licht beschleunigen diese Zersetzungsreaktion, bei der immer nach Gl.17 eine Verbindung der Zusammensetzung $[(CO)_3FeP_2]_n$ entsteht:

$$[(CO)_4Fe]_3P_4 \xrightarrow[\text{oder } h\cdot\nu]{\Delta T} 2\ [(CO)_3FeP_2]_{n/2} + Fe(CO)_5 + CO \qquad (17)$$

In Benzol zeigt der Komplex $[(CO)_4Fe]_3P_4$ das Formelgewicht. Beim Abkühlen in Toluol- bzw. Methylenchlorid-Lösung auf -20° C bilden sich - auch bei langsamer Temperaturabsenkung - nur kugelförmige strahlenbüschelartige Kristalle mit schwarzem Metallglanz. Die Züchtung von Einkristallen für eine Röntgenstrukturuntersuchung gelang trotz vieler Versuche nicht. Im festen Zustand und bei niederen Temperaturen kann die Substanz längere Zeit aufbewahrt werden.

Magnetochemische Untersuchungen belegen den diamagnetischen Charakter von $[(CO)_4Fe]_3P_4$.

Die große Empfindlichkeit der Verbindung läßt keine direkten chemischen Umsetzungen zu, da sich dabei praktisch immer das unlösliche $[(CO)_3FeP_2]_n$ bildet und dann nur die Folgereaktionen beobachtet werden können. Allerdings gelingt eine Substitution mit Triphenylphosphan in geringen Ausbeuten. Es entsteht dabei $(CO)_4FeP(C_6H_5)_3$, was IR-spektroskopisch bewiesen wurde. Weißer Phosphor kann nicht nachgewiesen werden.

Trotz großer Bemühungen konnte ein Massenspektrum des $[(CO)_4Fe]_3P_4$-Komplexes nicht aufgenommen werden. Der Zerfall in $[(CO)_3FeP_2]_n$ ist dafür verantwortlich.

### 3.2.2. IR-Spektrum

Das IR-Spektrum von $[(CO)_4Fe]_3P_4$ in n-Hexanlösung zeigt im $\nu$(CO)-Bereich 10 Absorptionsbanden (Tab. 18 und Abb. 25) die zumindest zweierlei $Fe(CO)_4$-Gruppen vermuten lassen:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 2118,0(m), | 2092,8(st), | 2080,0(sst), | 2070,0(st), | 2057-2055(sst) | |
| 2045,0(sst), | 2006,5(Sch), | 1998,0(Sch), | 1985,0(Sch), | 1976,5(st) | |

Tab. 18: $\nu$CO-Absorptionsfrequenzen ($cm^{-1}$) von $[(CO)_4Fe]_3P_4$ (n-Hexan-Lösung 0,1 mm-Küvette)

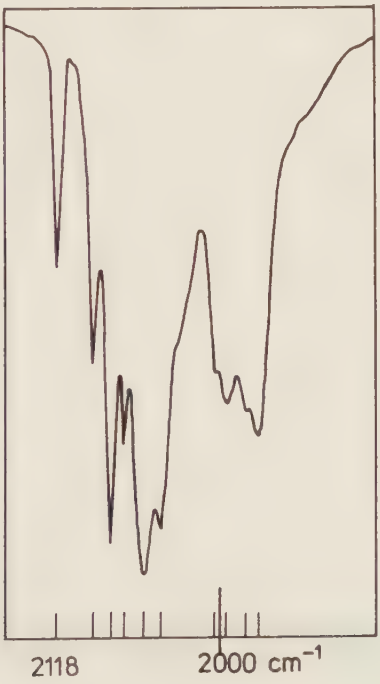



Abb. 25: $\nu$(CO)-Bereich in $[(CO)_4Fe]_3P_4$ (n-Hexan-Lösung)

Im δ-M-C-O-Absorptionsbereich werden 4 Banden (Abb.26) beobachtet:

| 630(st), 602(sst), 585(s), 572(ss) |
|---|

Tab. 19: δ-M-C-O-Absorptionsfrequenzen ($cm^{-1}$) von $[(CO)_4Fe]_3P_4$

Vergleichbare $(CO)_4FeL$-Komplexe zeigen ebenfalls in der δ-M-C-O-Region vier Absorptionen im Bereich von etwa 630 bis 570 $cm^{-1}$ [80].

Die Absorptionsbanden zwischen 510 bis 320 $cm^{-1}$ rühren teilweise von P-P-Valenzschwingungen her, wie sie z.B. auch im $(R_3P)_2RhCl(P_4)$ auftreten[27].

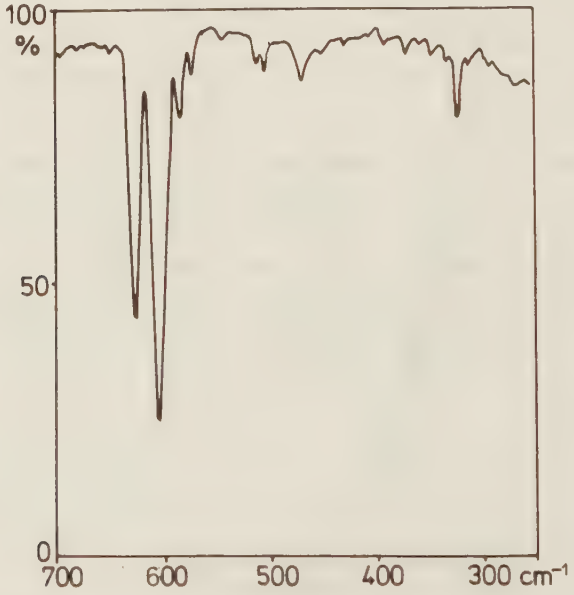



Abb. 26: IR-Spektrum von $[(CO)_4Fe]_3P_4$ im Bereich von 700-250 $cm^{-1}$. (Nujolverreibung, CsJ-Platten)

### 3.2.3. Mößbauer-Spektrum

Unterschiedlich gebundene Eisenatome in $[(CO)_4Fe]_3P_4$ werden auch durch das Mößbauer-Spektrum bewiesen (vgl. Abb. 27 und Tab. 20):

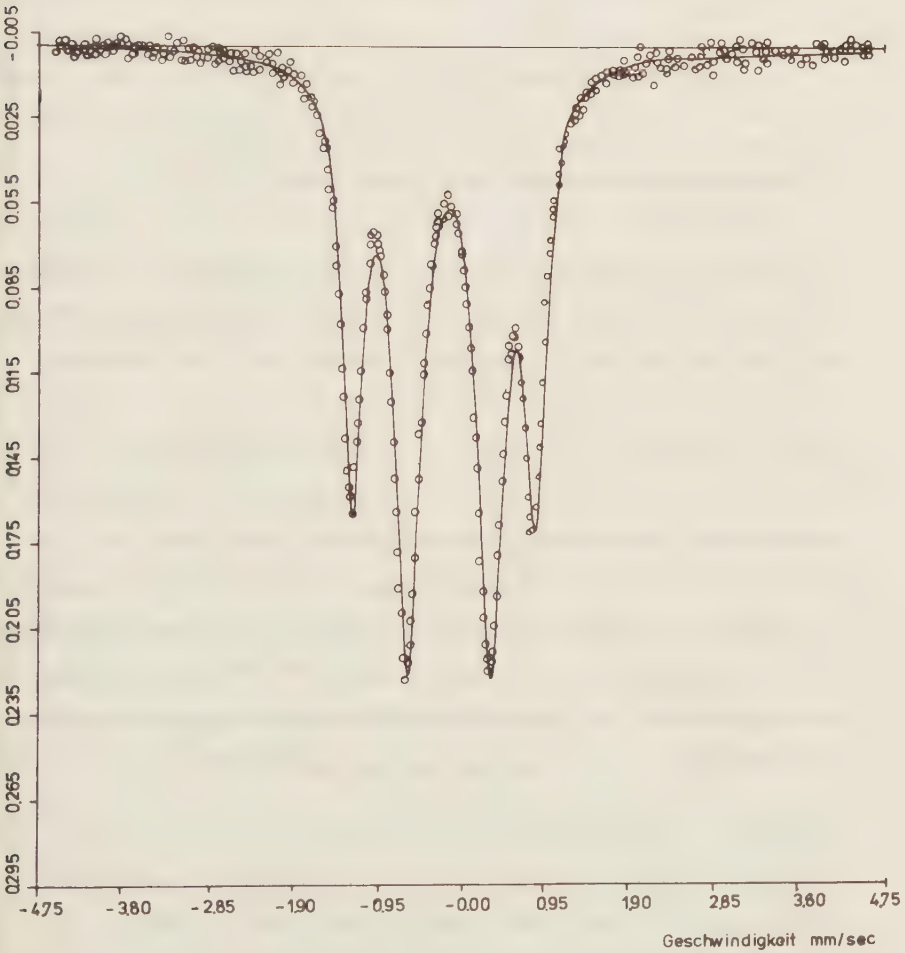



Abb. 27: Mößbauer-Spektrum von $[(CO)_4Fe]_3P_4$, chem. Verschiebung bezogen auf $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O$

Tab.20 : Mößbauerdaten der Verbindung $[(CO)_4Fe]_3P_4$, chem. Verschiebung bezogen auf $Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2\ H_2O$

| $\delta$ (mm/sec | $\Delta E^Q$ (mm/sec) | $\Gamma$ (mm/sec) | rel.Int. | T(K) |
|---|---|---|---|---|
| 0,220 | 2,057 | 0,27 | 1 | 78 |
| 0,283 | 0,926 | 0,34 | 2 | |

$\delta$ = chem. Verschiebung, $\Delta E^Q$ = Quadrupolaufspaltung,
$\Gamma$ = Linienhalbwertsbreite, T = Temperatur

Wie Tab.20 zu entnehmen ist, treten für $[(CO)_4Fe]_3P_4$ 2 Linien im Flächenverhältnis 1:2 auf. Die Quadrupolaufspaltungen, die sich aus der Wechselwirkung des elektrischen Feldgradienten mit dem Quadrupolmoment des Kernes ergeben und damit abhängig von der Besetzung der d-Orbitale und der Symmetrie ihrer Wellenfunktion sind, zeigen klar, daß fünffach und sechsfach koordinierte Eisenatome im Verhältnis 1:2 vorliegen. Literaturübersichten von Verbindungen des Typ $(CO)_4FeL$ mit trigonal-bipyramidaler Ligandenanordnung zeigen im allgemeinen $\Delta E^Q$ -Werte zwischen 2,0 und 3,0 mm/sec[81,82], während bei Eisen mit der KZ = 6 meist Quadrupolaufspaltungen bei etwa 1 mm/sec oder darunter beobachtet werden[83,84,85].

Betrachtet man die Isomerieverschiebung $\delta$, die durch die unterschiedliche s-Elektronendichte am Eisenkern beeinflußt wird und damit unterschiedliche Abschirmeffekte infolge der verschiedenen Elektronenbesetzung der äußeren Orbitale anzeigt,

so kann man häufig die Summe der $\sigma$-Donor- und $\pi$-Akzeptoreigenschaften der Liganden interpretieren.

Die Isomerieverschiebung $\delta$ des fünffach koordinierten Eisenkerns zeigt relativ schlechte $\sigma$-Donor- und $\pi$-Akzeptoreigenschaften des Phosphors an. Sie liegt mit $\delta$ = 0,220 mm/sec in der Nähe der $(CO)_4FeL$-Komplexe mit Triarylstibin- bzw. Triarylarsin-Liganden[81]. Auf jedem Fall kommt dem Eisen hier die formale Oxidationsstufe 0 zu.

Die Isomerieverschiebung $\delta$ der beiden sechsfach koodinierten Eisenatome liegt im Bereich von Fe-Atomen mit der Oxidationsstufe + 2, z.B. besitzt $\delta$ für die Verbindung $(CO)_4FeJ_2$ den Wert 0,36 mm/sec[83].

### 3.2.4. $^{31}$P-NMR-Spektrum

Bei unterschiedlich an das $P_4$-Tetraeder gebundenen $Fe(CO)_4$--Gruppen, wie dies das Mößbauer-Spektrum nahelegt, sollten auch nichtäquivalente P-Atome zu erwarten sein. Überraschenderweise zeigt das $^{31}$P-NMR-Spektrum neben geringfügigen Verunreinigungen durch Zersetzungsprodukte nur ein einziges sehr scharfes Singulett bei 21 ppm (gegen $H_3PO_4$, in $D_6$-Benzol) (Abb. 28).

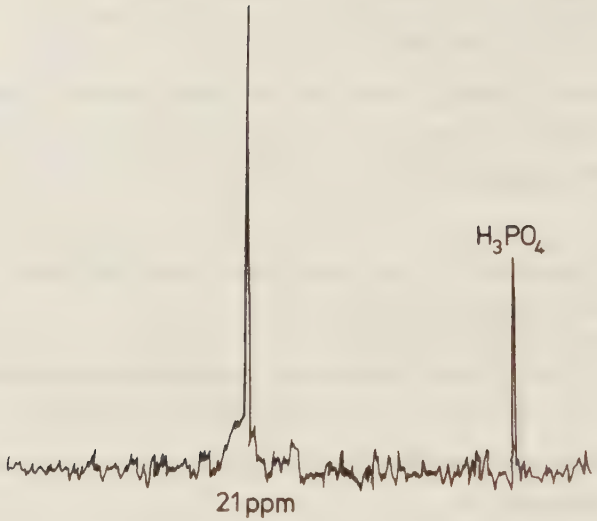



Abb. 28: 24,3 MHz-$^{31}$P-NMR-Spektrum von $[(CO)_4Fe]_3P_4$, gelöst in $C_6D_6$

In Analogie zu $(R_3P)_2Rh(Cl)P_4$ werden auch beim $[(CO)_4Fe]_3P_4$ vier äquivalente P-Atome beobachtet[27]. Die chemische Verschiebung liegt mit 21 ppm im Bereich eines komplexierten $P_4$-Moleküls. Das $^{31}$P-NMR-Spektrum der Rhodium-Verbindung zeigt das $^{31}$P-Signal bei $\delta$ = 44,4 ppm (tieffeld), umgerechnet von $PEt_3$ auf $H_3PO_4$. Der Wert $\delta^{31}P$ für das nicht komplexierte freie $P_4$-Molekül liegt zwischen -450 und -490 ppm[86]. Obwohl die leichte Dissoziation des $P_4$ im Rhodium-Komplex bewiesen werden konnte, wird im $^{31}$P-NMR-Spektrum kein Signal für den weißen Phosphor beobachtet.

Tieftemperaturmessungen, die einen der vier möglichen Zustände

durch unterschiedliche $^{31}$P-NMR-Signale im Verhältnis 1:3 erfassen könnten, sind nicht möglich, da der Komplex unterhalb Raumtemperatur schwerlöslich wird.

### 3.2.5. Strukturvorschlag und Diskussion

Der Strukturvorschlag für das $[(CO)_4Fe]_3P_4$ in Abb. 29 trägt den vorher beschriebenen spektroskopischen Daten Rechnung. Er enthält äquivalente P-Atome sowie 2 Fe-Atome mit der Koordinationszahl 6 und das 3. Fe-Atom, das nur fünffach koordiniert ist.

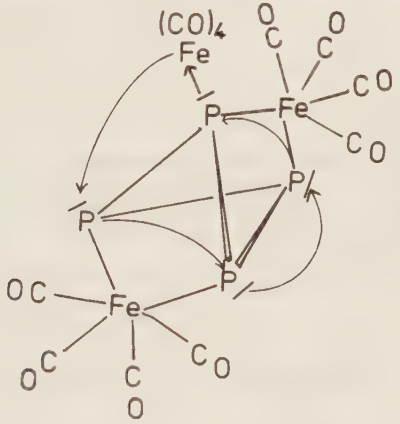



Abb. 29: Strukturvorschlag für $[(CO)_4Fe]_3P_4$

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ginsberg[27] muß aus Gründen der Äquivalenz aller P-Atome eine schnelle Fluktuation der 3. $Fe(CO)_4$-Gruppe zwischen den P-Atomen angenommen werden, die durch die langsame NMR-Messung nicht beobachtet

werden kann.

In Korrelation mit dem Strukturvorschlag bzw. den unterschiedlich gebundenen $Fe(CO)_4$-Gruppen ist auch das IR-Spektrum. Wie aus Abb. 25 gut zu ersehen ist, sind im $\nu$(CO)-Bereich zwei Bandengruppen zu beobachten. Die hochfrequent liegenden Absorptionsbanden zwischen 2118 und 2045 $cm^{-1}$ sind typisch für Carbonylgruppen, die an Metallatome mit relativ hoher Oxidationsstufe gebunden sind. So liegen z.B. die $\nu$(CO)-Frequenzen für $(CO)_4FeCl_2$ [87] bei 2164, 2124, 2108 und 2084 $cm^{-1}$.

Den beiden sechsfach koordinierten Fe-Atomen kann somit formal die Oxidationsstufe +2 zugeordnet werden, während das Fe-Atom der dritten $Fe(CO)_4$-Gruppe koordinativ an die P-Atome gebunden ist, so daß ihm die Oxidationsstufe 0 zukommt. Die $\nu$CO-Absorptionsfrequenzen solcher Komplexe der allgemeinen Formel $(CO)_4FeL$ liegen langwelliger, hier zwischen 2006,5 und 1976,5 $cm^{-1}$.

### 3.3. Darstellung von $[(CO)_3FeP_2]_n$ aus $Fe(CO)_5$ bzw. $Fe(CO)_9$ und $P_4$

Der polymere Diphosphorkomplex $[(CO)_3FeP_2]_n$ bildet sich beim Zerfall von $[(CO)_4Fe]_3P_4$ nach Gl. 17 . Besser kann er in 80-90proz. Ausbeuten direkt aus $Fe_2(CO)_9$ und überschüssigem $P_4$ dargestellt werden, wenn man beide Verbindungen in Benzol

längere Zeit auf 70°C erhitzt. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion über dem $[(CO)_4Fe]_3P_4$-Komplex, der dann weiter in $[(CO)_3FeP_2]_n$ zerfällt. Außerordentlich rein fällt die Verbindung an, wenn man $Fe(CO)_5$ mit $P_4$ unter UV-Bestrahlung umsetzt. Auch hierbei wird eine intermediäre Bildung von $[(CO)_4Fe]_3P_4$ angenommen. Die Verbindung kann in beiden Darstellungsarten immer nur als amorphes braunes Pulver isoliert werden.

### 3.3.1. Eigenschaften

Der dunkelbraun gefärbte, ebenfalls diamagnetische Komplex entzündet sich spontan an der Luft. Er ist somit noch oxidationsempfindlicher als $[(CO)_4Fe]_3P_4$. Mit gasförmigem reinem Sauerstoff erfolgt Detonation.
Die experimentell in einer kalorimetrischen Bombe ermittelte Verbrennungswärme bei konstantem Volumen liegt mit 3432 Joule/Mol beachtlich hoch. Der Wert $\Delta U$ ist damit um etwa 660 Joule/Mol größer als die Summe der Standart-Bildungsenthalpien $\Delta H_F^\circ$ [88] der Verbrennungsprodukte (Wert ohne Temperatur- und Volumenkorrektur).

Der polymere $[(CO)_3FeP_2]_n$-Komplex ist in Lösungsmitteln, mit denen er nicht reagiert, unlöslich. Mit anderen, wie z.B. Dimethylsulfoxid tritt explosionsartige Zersetzung ein.

### 3.3.2. Spektroskopische Untersuchungen und Diskussion

Im IR-Spektrum von $[(CO)_3FeP_2]_n$ sind nur zwei breite, wenig charakteristische $\nu$(CO)-Banden bei 2050 und 1980 $cm^{-1}$ zu beobachten, was äquivalente $Fe(CO)_3$-Gruppen vermuten läßt. Eine P=P-Valenzschwingung kann nicht beobachtet werden. Die $\delta$-M-C-O-Absorptionsbanden liegen zwischen 630 und 500 $cm^{-1}$:

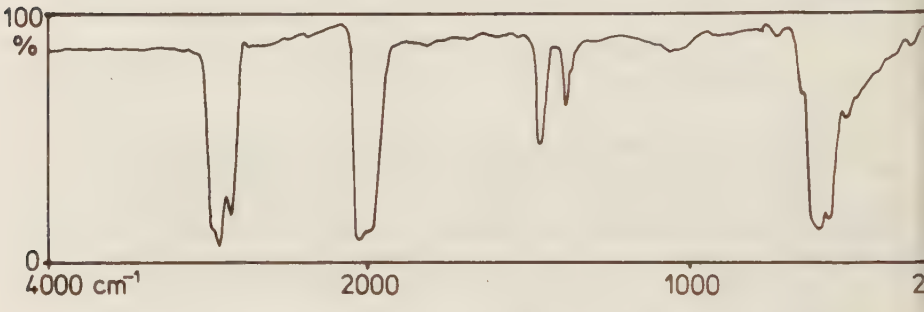



Abb. 30: IR-Spektrum von $[(CO)_3FeP_2]_n$, Nujolverreibung/CsJ

Die Verbindungen $(CO)_3FeC_7H_8$ und $(CO)_3FeC_4H_6$ ($C_7H_8$ = 1,3,5-Cycloheptatrien, $C_4H_6$ = 1,3-Butadien) zeigen vergleichbare $\nu$(CO)-Absorptionen zwischen 2055-2049 $cm^{-1}$ ($A_1$) und 1988-1987 bzw. 1978-1974 $cm^{-1}$ (E)[80].

Ein Strukturvorschlag für das polymere $[(CO)_3FeP_2]_n$ kann nur auf der Interpretation des Mößbauerspektrums erfolgen, da $^{31}P$-NMR-Messungen wegen der Unlöslichkeit der Verbindung nicht möglich sind.

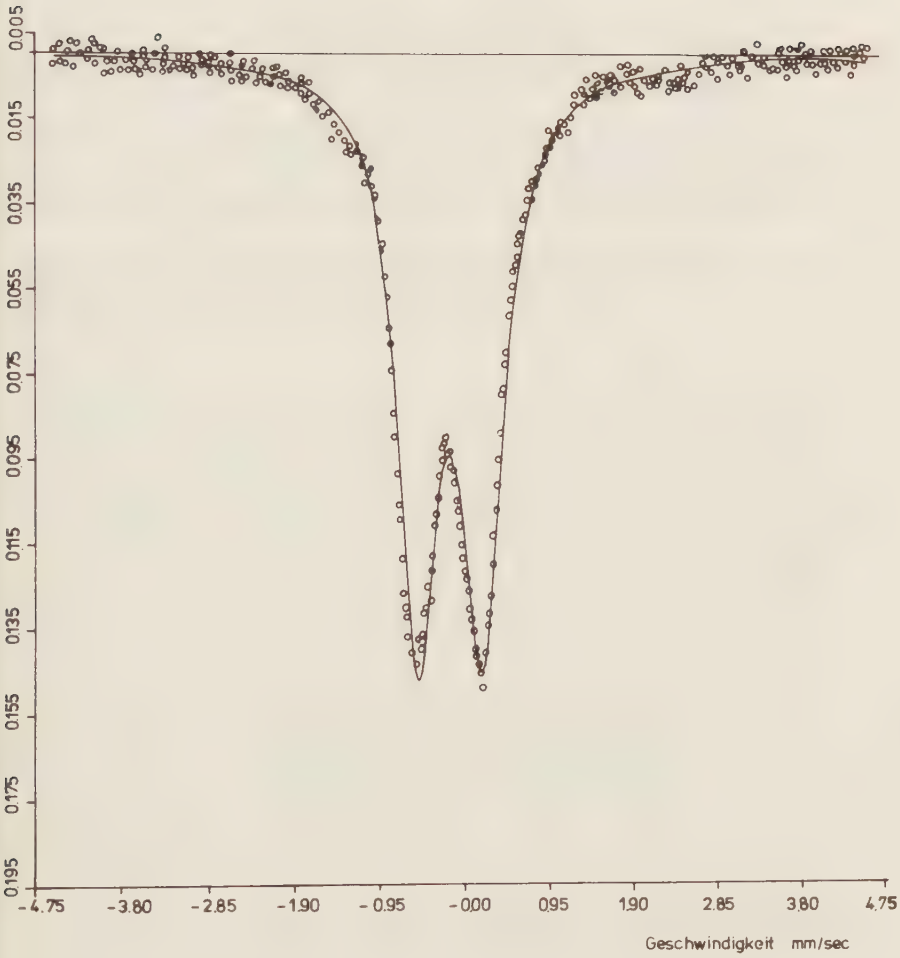



Abb. 31: Mößbauer-Spektrum von $[(CO)_3FeP_2]_n$,
chem. Verschiebung bezogen auf $Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2\ H_2O$

| $\delta$ (mm/sec) | $\Delta E^Q$ (mm/sec) | $\Gamma$ (mm/sec) | T (K) |
|---|---|---|---|
| 0,3105 | 0,7297 | 0,56 | 78 |

$\delta$ = chem. Verschiebung, $\Delta E^Q$ = Quadrupolaufspaltung
$\Gamma$ = Linienhalbwertsbreite, T = Temperatur

Tab. 20: Mößbauerdaten von $[(CO)_3FeP_2]_n$,
chem. Verschiebungen bezogen auf $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O$

Das Mößbauerspektrum in Abb. 31 zeigt nur eine Eisen-Sorte, welche mit der Quadrupolaufspaltung $\Delta E^Q$ von 0,7297 mm/sec eindeutig sechsfach koordiniert ist. In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen wird folgender Strukturvorschlag gemacht (Abb. 32):

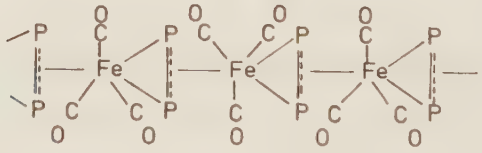



Abb. 32: Strukturvorschlag für $[(CO)_3FeP_2]_n$

Im Gegensatz zu dem eingangs erwähnten Diphosphor-Komplex $(CO)_6Co_2P_2$ [13,14] ist das $[(CO)_3FeP_2]$polymer, da anders die extreme Schwerlöslichkeit nicht zu erklären ist. Andererseits sind jedoch auch so "kleine" Moleküle wie das $Fe_2(CO)_9$ in inerten Lösungsmitteln praktisch nicht löslich. Es erscheint jedoch die Verknüpfung von "nackten" $P_2$-Gruppen mit weiteren Molekülen $(CO)_3FeP_2$ logisch, da die koordinativ extrem ungesättigten P-Atome in Gegenwart koordinativ ebenfalls ungesättigter Eisenatome nicht stabil sein sollten.

### 3.3.3. Reaktion von $[(CO)_3FeP_2]_n$ mit Triphenylphosphan

Setzt man $[(CO)_3FeP_2]_n$ mit Triphenylphosphan in Benzol um, dann tritt eine Reaktion erst bei Siedetemperatur ein, wobei ein Teil der polymeren Verbindung mit brauner Farbe in Lösung geht. Eine einfache Substitution des $P_2$-Liganden durch das Phosphan findet nur in geringem Maße statt, wie das Auftreten von wenig cis-$(CO)_3Fe[P(C_6H_5)_3]_2$ zeigt. Es bildet sich bei dieser Reaktion vielmehr ein kompliziertes Gemisch von cyclischen und kettenförmigen Organophosphanen, das im $^{31}P$-NMR-Spektrum eine große Anzahl von Signalen zwischen 80 und -250 ppm ($^1H$-Entkoppelt, in $C_6D_6$ gegen $H_3PO_4$) aufweist[89]. Eine Interpretation dieses Spektrums ist im einzelnen nicht möglich.

Die Elementaranalyse der löslichen Komponente des Reaktionsgemisches zeigt ein Verhältnis von Phosphor zu Phenylrest wie 1:1. Es ist möglich, daß ein Teil dieser Polyphosphane

an Eisencarbonyl-Gruppen koordinativ gebunden ist. Eine Auftrennung des Gemisches gelingt nicht.

Über den Reaktionsmechanismus einer Umsetzung von Phosphor mit Triarylphosphanen zu Polyphosphanen ist nichts bekannt; eine radikalische Reaktion mit Umlagerungen des organischen Restes am P-Atom ist aber nicht auszuschließen.

### 3.3.4. Weitere Umsetzungen und Reaktionen von $[(CO)_3FeP_2]_n$

a) mit Halogenen:

Läßt man $[(CO)_3FeP_2]_n$ mit den Halogenen Jod oder gasförmigen Chlor in Benzol reagieren, dann entstehen schon in der Kälte die Produkte $PJ_3$ und $PCl_3$ neben Eisencarbonylhalogeniden. Eine Halogenierung des $P_2$-Liganden am Komplex, ohne Ablösung vom Metall, kann nicht beobachtet werden.

b) mit Wasserstoff:

Eine Hydrierung von $[(CO)_3FeP_2]_n$ mit Wasserstoff gelingt nicht. Die Verbindung verhält sich gegenüber Wasserstoff völlig inert.

c) mit Hydriden:

Die Reaktion mit $LiAlH_4$ liefert große Mengen $PH_3$ und beim Ansäuern selbstentzündliches $P_2H_4$.

d) mit Schwefel:

Bei der Umsetzung mit Schwefel entstehen geringe Mengen $P_4S_7$, die sich mit $CS_2$ extrahieren lassen, und eine polymere Substanz mit der ungefähren Zusammensetzung $[(CO)_2FeP_2S_3]_n$. Die Identifikation dieser Verbindung war nicht möglich.

e) mit Methyljodid:

Setzt man $[(CO)_3FeP_2]_n$ mit $CH_3J$ in siedendem Benzol um, so bilden sich $CH_3PJ_2$, $(CH_3)_2PJ$ und $PJ_3$, die sich im Massenspektrum des Destillates nachweisen lassen.
Eine ähnliche Reaktion gelingt auch, wenn man roten Phosphor mit $CH_3J$ in Gegenwart von Kupfer umsetzt[90].

## 3.4. Reaktionen von Äthen- und Distickstoff-Komplexen mit weißem Phosphor

Die Reaktionen der aufgelisteten Verbindungen:

$(TPE)_2FeC_2H_4$

$[(Cy)_3P]_2NiC_2H_4$

$[(Cy)_3P]_2NiN_2$

$\eta$-$(Cp)Mn(CO)_2N_2$

$[(Ph)_3P]_2Ir(Cl)N_2$

mit weißem Phosphor in Benzol oder Toluol bei Raumtemperatur zeigen, daß in allen Fällen das $P_4$-Molekül den Stickstoff bzw. das Äthylen vom Metall verdrängt, was quantitativ gasvolumetrisch verfolgt werden kann. Allerdings findet in keinem Fall eine Komplexierung von $P_4$ oder eines P-Fragmentes statt.

In allen Fällen läßt sich der weiße Phosphor nach Reaktionsende aus dem Rückstand wieder quantitativ durch Sublimation zurückgewinnen. Die $C_2H_4$- bzw. $N_2$-freien Komplexe binden den Phosphor somit nicht.

Eine Ausnahme macht $(Ph_3P)_3Co(H)N_2$. Bei seiner Umsetzung mit $P_4$ entstehen in geringem Maße Phosphane, aber auch hier kann keine definierte Verbindung isoliert werden.

### 3.5. Umsetzung von $Ni(CO)_4$ und $[(Ph)_3P]_4Pt$ mit $P_4$

Nickeltetracarbonyl läßt sich mit weißem Phosphor in Benzol bei Raumtemperatur völlig entcarbonylieren. Nach kurzer Reaktionsdauer bleibt nur Nickelpulver und unveränderter weißer Phosphor übrig.

Die Reaktion von $[(Ph)_3P]_4Pt$ mit $P_4$ liefert ein sehr luftempfindliches Produkt der Zusammensetzung $[(Ph)_3PPtP]_n$. Die Verbindung ist wahrscheinlich polymer und läßt sich nicht unzersetzt lösen. Vermutlich liegen hier räumlich verknüpfte Pt-P-Pt-Clusterverbindungen vor. Eine Charakterisierung dieser Substanz gelang nicht.

# C Experimenteller Teil

## 1. Allgemeine Arbeitsmethoden und Geräte

Sämtliche Versuche wurden wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der meisten Substanzen unter einer Inertgasatmosphäre aus nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt, der zur Beseitigung von Rest-Sauerstoff über einen aktivierten BTS-Katalysator[91)] und zur Entfernung von Wasserspuren durch mit Silikagel, KOH und Phosphorpentoxid gefüllte Rohre geleitet worden war.

Für die Versuche wurden herkömmliche Glas-Schliffapparaturen verwendet, die im Vakuum ausgeheizt und dann mit Stickstoff gefüllt wurden.

Die Lösungsmittel Benzol und Toluol, bzw. Petroläther (Kp.40°-60°C), n-Hexan und Diäthyläther wurden in Umlaufapparaturen über Kalium, bzw. $LiAlH_4$ getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Seltener verwendete Lösungsmittel wie THF, Dioxan, $CH_2Cl_2$, 1,2-Dimethoxyäthan und HMPT wurden zusätzlich noch destillativ oder chromatographisch gereinigt.

Für Arbeiten im Vakuum stand eine Hochvakuumanlage zur Verfügung.

Die Reaktionen unter UV-Bestrahlung wurden in einer Bestrahlungsapparatur mit Zwangsumlauf der Firma Normag vorgenommen. Zur Bestrahlung diente ein 150 W Quecksilberdampftauchbrenner der Hanauer Quarzlampengesellschaft, dessen Licht durch Duranglas gefiltert wurde.

## 2. Spektroskopische Methoden

### IR-Spektren

Für die Registrierung der IR-Spektren stand ein Infrarot-Gitterspektrometer, Typ 225 bzw. 475, der Firma Perkin-Elmer zur Verfügung. Bei der Aufnahme der Lösungs-Spektren fanden 0,5 mm-KBr-Küvetten Verwendung. Für die Nujol-Verreibungen dienten KBr- und CsJ-Platten als Träger. Die Registriergeschwindigkeit war in allen Fällen "medium".

### $^{31}$P-NMR-Spektren

Die $^{31}$P-NMR-Spektren wurden mit einem XL-100 der Firma Varian im Fachbereich Chemie Marburg und einem Fourier-Transform--NMR-Spektrometer "Bruker" HX90 des Max-Planck-Institutes für Biophysik in Göttingen vermessen.

Alle angegebenen Werte sind $\delta$-Werte: + = tieferes Feld, links von dem $H_3PO_4$-Standard; - = höheres Feld, rechts vom $H_3PO_4$--Standard).

### $^{1}$H-NMR-Spektrum

Mit einem Varian T 60-Gerät wurde das $^{1}$H-NMR-Spektrum aufgenommen. Die angegebenen chemischen Verschiebungen $\delta$ beziehen sich auf TMS als internem Standard.

Massenspektren

Die Aufnahmen der Massenspektren erfolgten mit Geräten der Firma Varian vom Typ CH7 und CH 711 bei 70 eV und variabler Temperatur.

Mößbauer-Spektren

Der für die Aufnahme der Spektren verwendete experimentelle Geräteaufbau ist unter 1.c. in der Literatur beschrieben[92)]. Die Messungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. J. Pebler im Fachbereich Chemie der Universität Marburg durchgeführt.

ESR-Messung

Herr Dr. F. Bär im Fachbereich Chemie der Universität Marburg führte die Messung an einem Varian E9 durch.

## 3. Physikalisch-chemische Methoden

### Magnetische Messungen

Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen zwischen 5 K und 293 K wurden von Herrn R. Lutter im Fachbereich Chemie der Universität Marburg mit einer "Magnetischen Waage", die nach der Gouy-Methode arbeitet, durchgeführt.

### Molekulargewichte

Die Bestimmungen wurden von der Firma A. Bernhardt, Elbach auf osmometrischem Wege vorgenommen oder erfolgten kryoskopisch in Benzol.

### Kalorimetrische Messungen

Die Verbrennung wurde in einer Kalorimeterbombe der Firma J. Peters, Berlin im Fachbereich Physikalische-Chemie der Universität Marburg durchgeführt.

## 4. Chemische Analysenmethoden

Die Analytische Bestimmung von C, H- und anderen Analysen wurde z.T. in der Zentralen Analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie/Marburg oder von der Firma A. Bernhardt, Elbach, ausgeführt.

Komplexgebundenes Kohlenmonoxid wurde nach der Methode von A.D. Campbell und P.E. Nelson[93)] in einer von Dr. B. Stutte und mir modifizierten Analysenapparatur bestimmt. Hierbei

wird das Metallcarbonyl mit $C_5H_6NBr \cdot Br_2$ in Methylenchlorid zerstört, dann das CO mit $J_2O_5$ bei 120° C oxidiert und das in Natronlauge aufgefangene Jod durch Titration mit 1/100 N $Na_2S_2O_3$-Lösung bestimmt. Da in Methylenchlorid an Eisencarbonyl-Komplexen keine vollständige Freisetzung des Kohlenmonoxids erfolgte (eigene Beobachtung), wurde siedendes Tetrachlormethan und ein Gemisch aus "Pyridiniumbromid-Perbromid"[94] und elementarem Brom als Löse- und Oxidationsmittel benutzt.

Halogen-Phosphor- und Eisen-Analysen wurden zum größten Teil von mir selbst nach einer auf die Substanz abgestimmten Methode bestimmt: Halogen wurde nach dem "Wurzschnitt-Aufschluß" argentometrisch mit Hilfe eines Metrohm Potentiographen E 436 bestimmt. Phosphor und Eisen wurden gravimetrisch nach speziellen Methoden mit Molybdat und Oxin quantitativ analysiert[95].

## 5. Ausgangsverbindungen

Im Handel erhältliche Produkte wurden direkt verwendet: $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W), $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$, $Ni(CO)_4$, $AgBF_4$, $P(Ph)_3$, $P(Cy)_3$.

Der weiße Phosphor wurde in den meisten Fällen vor der Umsetzung durch Sublimation im Vakuum, sonst jedoch immer durch Auflösen in heißem Benzol und Filtrieren gereinigt.

Darstellung der Ausgangspräparate

1. $PJ_3$

Das Trijodphosphan wurde nach Literaturangaben[96] aus farblosem Phosphor und Jod in $CS_2$ erhalten.

2. $P_2J_4$

Darstellung aus farblosem Phosphor und Jod in $CS_2$ nach Vorschrift[96,97]. Die Ausbeute beträgt max. 55-65% d. Th. Eine weitaus einfachere und bessere Darstellungsmethode ist die Umsetzung von $PCl_3$ mit NaJ in Äther[98] mit 90%iger Ausbeute.

3. $As_2J_4$

Die Verbindung ließ sich in Anlehnung an die Literaturvorschrift[99,100] aus elementarem Arsen und Jod im geschlossenen Rohr bei 240 C darstellen. Ausbeute ca. 30 % d. Th.

4. $Fe_2(CO)_9$ und $Fe_3(CO)_{12}$

Beide Verbindungen wurden nach Literaturangaben[101,102] aus $Fe(CO)_5$ hergestellt.

5. $\eta$-CpMn$(CO)_2$

Darstellung aus $MnCl_2$ und NaCp mit CO nach Vorschrift[103].

6. $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ (M = Cr, Mo, W)

Die Verbindungen wurden durch Reaktion der Hexacarbonyle mit Natrium in THF und katalytischer Mengen 2,2'-Bipyridyl gewonnen[104].

7. $Na_2[Cr(CO)_5]$

Die Darstellung nach Literaturangaben[105] gelingt leicht, wenn man das bei der Reaktion als Nebenprodukt in kolloidaler Form entstehende $NaNH_2$ und $Na_6C_6O_6$ mit Aktivkohle aus der Lösung in flüssigem Ammoniak abtrennt.

8. $Na_2[Fe(CO)_4]$

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte nach Vorschrift[106].

9. $Na[Co(CO)_4]$

Ein von B. Stutte aus $Co_2(CO)_8$ und Natriumamalgam[107] dargestelltes Präparat stand zur Verfügung.

10. $(TPE)_2FeC_2H_4$

Die Verbindung wurde aus $Fe(acac)_3$, TPE und $(Et)_2AlOEt$ in Petroläther nach Literaturangaben[108] gewonnen.

11. $[P(Cy)_3]_2NiC_2H_4$ und $[P(Cy)_3]_2NiN_2$

Beide Verbindungen wurden nach Vorschrift[109] aus Nickelacetylacetonat, Tricyclohexylphosphan und Trimethylaluminium und dem entsprechendem Gas dargestellt.

12. $\eta$-$CpMn(CO)_2N_2$

Die Darstellung erfolgte nach Vorschrift[110] aus dem THF-Addukt.

13. $[P(Ph)_3]_3Co(H)N_2$

Darstellung aus $Co(acac)_3$, $P(Ph)_3$ und $n\text{-}Bu_2AlH$ in Äther nach Literaturangaben[111].

14. $[P(Ph)_3]_2Ir(Cl)N_2$

Darstellung aus Vaska-Verbindung und p-Nitrobenzoylazid in Äthanol nach Versuchsvorschrift[112].

15. $[P(Ph)_3]_4Pt$

Darstellung aus $K_2PtCl_4$ und $P(Ph)_3$ in Äthanol/KOH nach Versuchsvorschrift[113].

## 6. Beschreibung der Versuche

### 6.1. Darstellung von $[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$ aus $(CO)_5Cr(THF)$ und $P_2J_4$

Ansatz: 4,0 g $Cr(CO)_6$ (18,2 mmol)
2,6 g $P_2J_4$ ( 4,5 mmol)

Eine Lösung von 4,0 g $Cr(CO)_6$ in 450 ml THF wurde 10 Stunden bei 10 C mit UV-Licht in einer Zwangsumlaufapparatur bestrahlt. Während der Bestrahlung wurde Stickstoff durch die Lösung geblasen, um entstandenes Kohlenmonoxid zu entfernen und damit durch Gleichgewichtsverschiebung die Ausbeute an $(CO)_5Cr(THF)$ zu erhöhen. Die tief-gelbe Lösung wurde filtriert, um bei der Belichtung gebildetes metallisches Chrom zu beseitigen und dann in Aceton/Trockeneis auf -78° C abgekühlt. Dabei fiel das $(CO)_5Cr(THF)$-Addukt als dunkelgelber feinkristalliner Niederschlag zum größten Teil aus. Die überstehende THF-Lösung wurde dekantiert, um spätere Folgereaktionen mit dem $P_2J_4$ möglichst auszuschließen, und der $(CO)_5Cr(THF)$-Komplex in eiskaltem Toluol wieder aufgelöst. Da eine mindestens 50 proz. Ausbeute an $(CO)_5Cr(THF)$ vorausgesetzt wurde, konnten 2,6 g $P_2J_4$ langsam in kleinen Portionen zu der Lösung gegeben werden. Nach 2-stündigem Rühren bei 0° C wurde noch 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, danach im Vakuum das Toluol und restliches THF abgezogen und das überschüssige $Cr(CO)_6$ durch Sublimation bei maximal 35° C im

HV entfernt. Dabei verblieb als braunroter Rückstand 3,7 g rohes Produkt. Durch Umkristallisieren aus 200 ml Toluol wurden 0,6 g reines $[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$ als zinnoberrotes Pulver erhalten. Der Komplex löst sich in Toluol nur sehr mäßig mit rotvioletter Farbe und unter Zersetzung.

Fp: Zersetzung ab ca. 60°C unter Bildung von $J_2$, $PJ_3$ und $Cr(CO)_6$

Ausbeute: 0,6 g $[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$
13,7 % bezogen auf eingesetztes $P_2J_4$

Analysen: $C_{10}P_2J_4Cr_2O_{10}$ (953,66)

| | CO | J | P |
|---|---|---|---|
| ber.: | 29,37 | 53,23 | 6,49 % |
| gef.: | 28,41 | 55,20 | 6,13 % |

Das Molekulargewicht konnte wegen der Instabilität der Verbindung nicht ermittelt werden.

## 6.2. Umsetzungen von $[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$ mit Reduktionsmitteln

0,5 g (0,5 mmol) $[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$ wurden jeweils mit 2 g (30 mmol) Zn-Staub, 100 g (50 mmol) $H_g$ bzw. mit 1 proz. Natriumamalgam im Überschuß in 200 ml Toluol gerührt. Nach dem Abfritten erhielt man in jedem Fall eine durchsichtige dunkelrote Lösung. Diese wurde im Vakuum eingedampft, wobei große Teile $Cr(CO)_6$ sublimierten. Nach erneuter Aufnahme in n-Hexan ließ sich

der Komplex $(CO)_5CrPJ_3$ mit den $\nu$(CO)-Absorptionen bei 2081, 1993 und 1982 $cm^{-1}$ nachweisen[40]. Weitere Produkte konnten nicht isoliert bzw. identifiziert werden.

Der Rückstand ließ sich nicht weiter auftrennen. Hauptbestandteil ist ein $(PJ)_n$-Polymer wie analytisch das P:J-Verhältnis zeigte: P 18,42 (ber. 19,62) J 73,41 (ber. 80,38)%.

6.3. Umsetzung von $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ mit $P_2J_4$ (M = Cr, Mo, W)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ansatz: | 8,6 g | $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ | |
| bzw. | 10,4 g | $Na_2[Mo_2(CO)_{10}]$ | je (20 mmol) |
| bzw. | 13,9 g | $Na_2[W_2(CO)_{10}]$ | |
| | 5,7 g | $P_2J_4$ | (10 mmol) |

5,7 g $P_2J_4$, in 200 ml Benzol gelöst, wurden langsam zu einer Suspension von 20 mmol $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ in 100 ml Benzol bei Raumtemperatur zugetropft. Die Lösung färbte sich nach einiger Zeit dunkelrotbraun. Nach der Zugabe des $P_2J_4$ wurde noch 24 Stunden gerührt, dann das ausgeschiedene NaJ und ein brauner P-haltiger Rückstand abgefrittet und die Lösung im Vakuum eingeengt. Nur im Fall des umgesetzten Chromcarbonylats konnte die Verbindung $(CO)_4CrP_2J_3$ in Spuren IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Reaktionen mit Molybdän- und Wolframcarbonylat lieferten nicht auftrennbare dunkelbraune Zersetzungsprodukte.

6.4. Darstellung von $(CO)_4CrP_2J_3$ aus $Na_2[Cr(CO)_5]$ und $P_2J_4$

Ansatz: 3,64 g $Na_2[Cr(CO)_5]$ (15,3 mmol)
4,30 g $P_2J_4$ ( 7,6 mmol)

Zu einer Aufschlämmung von 3,64 g $Na_2[Cr(CO)_5]$ in 200 ml auf 5°C abgekühltes Benzol wurden 4,30 g $P_2J_4$ zugegeben und gerührt. Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen. Ab etwa 15°C trat erkennbare Reaktion ein, die Lösung färbte sich rotbraun und leichte CO-Entwicklung wurde beobachtet. Nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde von Ungelöstem, das in der Hauptsache aus NaJ, $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ und einem $(PJ)_n$-Polymer bestand, abgefrittet. Das Filtrat wurde im Vakuum schnell vom Lösungsmittel befreit und das in Spuren entstandene $Cr(CO)_6$ durch Sublimation im HV entfernt. Es wurden so 2,4 g Rohprodukt als rotbraunes Pulver isoliert.

Eine Reinigung der Verbindung, die noch etwas mit $P_2J_4$ verunreinigt war, erfolgte durch Säulenchromatographie mit silanisiertem Kieselgel. Das Kieselgel wurde zuvor 48 Stunden im HV ausgeheizt und dann mit $N_2$ gespült. Bei der Chromatographie wurde das gesamte Rohprodukt in 20 ml Benzol gelöst, auf die Säule aufgebracht und ebenfalls mit Benzol als Fließmittel eluiert. Die Maße der Säule betrugen: Länge 60 cm und Weite 3,5 cm. Nach dem Einengen des Eluats fallen 2,1 g $(CO)_4CrP_2J_3$ als amorphes rotbraunes Pulver aus.

Eine andere Modifikation des Komplexes erhielt man, wenn die

benzolische Lösung mit flüssigem Stickstoff schnell eingefroren und danach das Lösungsmittel Benzol im HV unter 5°C vom Produkt durch Sublimation entfernt wurde. Es blieb dabei ein violettes Pulver zurück, das analytisch identisch mit dem bei Raumtemperatur isolierten Produkt war.

Fp: Zersetzung ab ca. 80°C unter Bildung von $Cr(CO)_6$, $(PJ)_n$ und Jod

Ausbeute: 2,1 g $(CO)_4CrP_2J_3$
45,5% bezogen auf eingesetztes $P_2J_4$

Analysen: $C_4CrJ_3O_4P_2$ (606,69)

| | C | Cr | J | P | CO |
|---|---|---|---|---|---|
| ber.: | 7,92 | 8,57 | 62,75 | 10,21 | 18,46 % |
| gef.: | 8,60 | 8,39 | 62,50 | 10,80 | 18,40 % |

Molekulargewicht: 622 (osmometrisch in Benzol)

## 6.5. Umsetzung von $(CO)_4CrP_2J_3$ mit Metallen

Alle Umsetzungen von jeweils 0,8 g (1,3 mmol) $(CO)_4CrP_2J_3$ mit einem mehrfachen Überschuß an Zinkstaub, Quecksilber, Silberpulver, Natrium-Amalgam und Natrium/Kalium-Legierung in Benzol, Äther oder 1,2-Dimethoxyäthan lieferten stets die Ausgangsprodukte praktisch unzersetzt wieder. Selbst eine Temperaturerhöhung auf 80°C und 72-stündiges Rühren

zeigte an dem $(CO)_4CrP_2J_3$-Komplex nur die typischen Zerfallsreaktion in $Cr(CO)_6$ und polymere Phosphorjodide. Eine teilweise oder gar vollständige Enthalogenierung des $P_2J_3$-Liganden trat in keinem Fall ein.

## 6.6. Umsetzung von $(CO)_4CrP_2J_3$ mit $NaBH_4$ und $LiAlH_4$

| | | |
|---|---|---|
| Ansatz: | 1,00 g $(CO)_4CrP_2J_3$ | ( 1,65 mmol) |
| | 0,62 g $NaBH_4$ | (16,50 mmol) |
| bzw. | 0,35 g $LiAlH_4$ | (16,50 mmol) |

Zu einer Suspension von $NaBH_4$ oder $LiAlH_4$ in Benzol wurden bei 5° C langsam 1,0 g $(CO)_4CrP_2J_3$, gelöst in 200 ml Benzol, zugetropft. Es wurde starke $PH_3$-Entwicklung beobachtet. Nach 2-stündigem Rühren wurde die gelbe Lösung vom NaJ bzw. LiJ abgefrittet und im Vakuum etwas eingeengt. IR- bzw. $^1H$-NMR-spektroskopisch konnten die Verbindungen $(CO)_4Cr(PH_3)_2$, $PH_2J$ und $PHJ_2$ nachgewiesen werden (s.S. 31).

## 6.7. Umsetzung von $(CO)_4CrP_2J_3$ mit Sauerstoff

Ansatz: 1,1 g $(CO)_4CrP_2J_3$ (1,8 mmol)
und $O_2$ im Überschuß

In eine benzolische Lösung von 1,1 g $(CO)_4CrP_2J_3$ wurde 2 Stunden lang reiner, trockener Sauerstoff bei Raumtemperatur durchgeleitet. Die Lösung verfärbte sich durch gebildetes $PJ_3$ und etwas $J_2$ kirschrot, und ein heller braun-gelber Feststoff fiel aus. Dieser wurde abgefrittet, und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Daraus ließ sich $Cr(CO)_6$ absublimieren, wobei ca. 0,6 g $PJ_3$ zurück blieben (Fp: 60°C). Die gelbe polymere, sehr hydrolyseempfindliche Substanz stellt analytisch die Verbindung $(P_3J_2O_6)_n$ dar. Sie ist, wie qualitative Analysen zeigten, noch etwas mit Chrom verunreinigt.

$(P_3J_2O_6)_n$: Fp: Zersetzung ab ca 200°C unter Abgabe von $J_2$-Dämpfen

Ausbeute : 0,27 g
85% der Theorie nach Reaktionsgleichung (8)

Analysen : 1/n $(O_6J_2P_3)_n$ (442,73)·n

| | J | P |
|---|---|---|
| ber. : | 57,33 | 20,99 % |
| gef. : | 58,07 | 20,48 % |

6.8. Umsetzung von $(CO)_4CrP_2J_3$ mit Schwefel

Ansatz: 0,8 g $(CO)_4CrP_2J_3$ (1,3 mmol)
0,2 g 1/8 $S_8$ (6,2 mmol)

Zu der benzolischen Lösung von 0,8 g $(CO)_4CrP_2J_3$ wurden 0,2 g Schwefelblume gegeben und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Aus dem Reaktionsgemisch ließen sich mit $CS_2$ eindeutig nur $P_4S_7$ (Fp.: 308 C) extrahieren und isolieren. Massenspektroskopisch konnte man noch $P_4S_3J_2^+$ (m/e = 474) und $PSJ_3^+$ (m/e = 444) in dem braunen Rückstand nachweisen. $Cr(CO)_6$ ist auch bei dieser Reaktion gebildet worden und konnte absublimiert werden.

6.9. Darstellung von $(CO)_4CrPJ_2 \cdot P(Ph)_3$ aus $(CO)_4CrP_2J_3$ und $P(Ph)_3$

Ansatz: 1,00 g $(CO)_4CrP_2J_3$ (1,65 mmol)
0,65 g $P(Ph)_3$ (2,50 mmol)

Es wurden 1,0 g $(CO)_4CrP_2J_3$ in 200 ml Benzol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer benzolischen Lösung von 0,65 g $P(Ph)_3$ versetzt. Dabei schied sich braunes $(CO)_4CrPJ_2 \cdot P(Ph)_3$ aus, das abgefrittet, wiederholt mit Benzol und Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Fp: Zersetzung ab ca. 130°C unter Bildung von $Cr(CO)_6$

Ausbeute: 1,02 g $(CO)_4CrPJ_2 \cdot P(Ph)_3$

86,7% bezogen auf eingesetztes $(CO)_4CrP_2J_3$

Analysen: $C_{22}H_{15}CrJ_2O_4P_2$ (711,11)

| | C | H | J | P | CO |
|---|---|---|---|---|---|
| ber.: | 37,16 | 2,12 | 35,69 | 8,71 | 15,76% |
| gef.: | 38,94 | 2,81 | 35,90 | 8,60 | 14,86% |

6.10. Darstellung von $(CO)_4CrPJ_2 \cdot P(Cy)_3$ aus $(CO)_4CrP_2J_3$ und $P(Cy)_3$

Ansatz: 0,77 g $(CO)_4CrP_2J_3$ (1,27 mmol)

0,56 g $P(Cy)_3$ (2,0 mmol)

Die Umsetzung von 0,77 g $(CO)_4CrP_2J_4$ mit 0,56 g $P(Cy)_3$ erfolgte in Analogie zu obigen Versuch, wobei die benzolische Lösung von $P(Cy)_3$ (1 g in 200 ml Benzol) zugetropft wurde, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Es wurden 0,95 g hellbraunes $(CO)_4CrPJ_2 \cdot P(Cy)_3$ isoliert.

Eine Erhöhung der eingesetzten Menge an $P(Cy)_3$ erbrachte keine Vergrößerung der Ausbeute an Endprodukt.

Fp: Zersetzung ab ca. 130° C

Ausbeute: 0,95 g $(CO)_4CrPJ_2 \cdot P(Cy)_3$

100%, bezogen auf eingesetztes $(C_6H_{11})_3P$

Analysen: $C_{22}H_{33}CrJ_2O_4P_2$ (729,26)

| | C | H | J | P | CO |
|---|---|---|---|---|---|
| ber.: | 36,24 | 4,56 | 34,81 | 8,49 | 15,36 % |
| gef.: | 39,72 | 4,53 | 33,80 | 7,70 | 15,19 % |

Umsetzungen von $(CO)_4CrP_2J_3$ mit Pyridien und Tributylphosphan lieferten analytisch uneinheitliche Produktgemische, die sich nicht auftrennen ließen.

6.11. Darstellung von $(CO)_4Cr(PF_3)_2$ aus $(CO)_4CrP_2J_3$ und $AgBF_4$

Ansatz: 1,3 g $(CO)_4CrP_2J_3$ ( 2,1 mmol)
2,0 g $AgBF_4$ (10,3 mmol)

2,0 g $AgBF_4$, in 300 ml Toluol gelöst, wurden zu einer 5°C kalten Lösung von 1,3 g $(CO)_4CrP_2J_3$ in 150 ml Toluol, im Zeitraum von 2 Stunden zugetropft. Die Lösung trübte sich durch gebildetes AgJ und eine starke $BF_3$-Gasentwicklung wurde beobachtet. Nach 5-stündigem Rühren konnte die gelbe Lösung vom AgJ abgetrennt werden, indem 2 g fein gepulvertes, trockenes NaCl zu der Lösung gegeben und zusammen mit dem dann ausflockenden AgJ auf einer G4-Fritte abgefrittet wurde. Die Lösung wurde im Vakuum auf ca. 20 ml schnell eingeengt und wie im Versuch 6.4. auf silanisiertem Kieselgel chromatographiert. Man erhielt so eine hellgelbe Lösung (1. Eluat),

welches das sehr flüchtige cis-$(CO)_4Cr(PF_3)_2$ enthielt, wie das IR- und Massenspektrum zeigte (s.S. 37 u. 38)
Eine Isolierung dieser Verbindung als Festsubstanz war wegen der Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit unmöglich.

6.12. Darstellung von $\eta$-$CpMn(CO)_2PJ_3$ aus $\eta$-$CpMn(CO)_3$ und $P_2J_4$

Ansatz: 3,25 g $\eta$-$CpMn(CO)_3$ (15,9 mmol)
4,1 g $P_2J_4$ ( 7,2 mmol)

In einer Lösung von 3,25 g $\eta$-$CpMn(CO)_3$ in 500 ml THF wurden bei 0°C 4,1 g $P_2J_4$ zugegeben und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Lösung hatte sich dann braun gefärbt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittel und Umkristallisieren in ca. 150 ml Toluol erhielt man 1,6 g braunrote Kristalle.

Ausbeute: 1,6 g $\eta$-$CpMn(CO)_2PJ_3$
17,1 % bezogen auf eingesetztes $\eta$-$CpMn(CO)_3$

Analysen: $C_7H_5J_3MnO_2P$ (587,74)

| | C | H | J | P | CO |
|---|---|---|---|---|---|
| ber.: | 14,31 | 0,86 | 64,78 | 5,27 | 9,53 % |
| gef.: | 13,22 | 1,41 | 68,47 | 4,82 | 9,29 % |

6.13. Darstellung von $(CO)_3FeJ(PJ_2)_2JFe(CO)_3$ aus $Na_2[Fe(CO)_4]$ und $P_2J_4$

Ansatz: 5,4 g $Na_2[Fe(CO)_4]$ (25,2 mmol
7,4 g $P_2J_4$ (12,3 mmol)

5,4 g $Na_2[Fe(CO)_4]$ wurden in 200 ml Benzol suspendiert und dazu portionsweise 7,0 g $P_2J_4$ gegeben. Anschließend rührte man 2 Stunden bei Raumtemperatur, wobei sich die Lösung unter CO-Entwicklung dunkelbraun färbte. Nach dem Abfritten von 4 g Rückstand, bestehend aus NaJ und einem polymeren Produkt, das analytisch hauptsächlich aus Phosphor und Jod bestand, konnte die benzolische Lösung an silanisiertem Kieselgel chromatographiert werden. Es wurde so eine Fraktion erhalten, in der IR-spektroskopisch und analytisch die Verbindung $(CO)_3FeJ(PJ_2)_2JFe(CO)_3$ nachgewiesen werden konnte.
Eine Reinigung dieser Verbindung gelang nie absolut, da sich in Lösung immer $PJ_3$ und Zersetzungsprodukte bildeten.

Eine Darstellung dieses Komplexes direkt aus $PJ_3$ und $Na_2[Fe(CO)_4]$ war nicht möglich, wie vergleichende Versuche zeigten.

Fp.: Zersetzung ab 50° C

Ausbeute: 0,3 g $(CO)_3FeJ(PJ_2)_2JFe(CO)_3$
2,61 % bezogen auf eingesetztes $Na_2[Fe(CO)_4]$

Analysen: $C_6Fe_2J_6O_6P_2$ (1103,13)

| | C | Fe | J | P | CO |
|---|---|---|---|---|---|
| ber.: | 6,53 | 10,12 | 69,02 | 5,62 | 15,23 % |
| gef.: | 5,77 | 9,84 | 71,82 | 5,14 | 15,81 % |

## 6.14. Versuche zur Darstellung von $(CO)_6Co_2P_2$ nach Literaturvorschrift[13,14]

Die Darstellung der Verbindung $(CO)_6Co_2P_2$ (rotes Öl) wurde in genauer Anlehnung an die Literaturvorschrift versucht. Sie gelang in keinem Fall. Die Umsetzung von 2,0 g $Co(CO)_8$ (5,9 mmol) in 50 ml Hexan mit 1,1 g $PJ_3$ (2,6 mmol) und die Umsetzung von 2,8 g $Na[Co(CO)_4]$ (14,4 mmol) in 100 ml THF mit 1,6 g $PJ_3$ (3,9 mmol) führten nur zu sehr uneinheitlichen Produkten, die sich chromatographisch auch auf verschiedenen Säulenmaterialien wie silanisiertes Kieselgel, Kieselgel und Aluminiumoxid verschiedener Aktivität nicht auftrennen ließen. Neben großen Mengen $Co_4(CO)_{12}$ wurden nur tief-braun bis schwarze Substanzen isoliert, die Molekulargewichte (osmometrisch in Benzol) von 9000-15000 hatten.

Auch die Darstellung von $(CO)_9CoP$ bzw. des Komplexes $(CO)_4FePCo_3(CO)_9$, die exakt nach Vorschrift durchgeführt wurde, gelang nicht.

Es wurden deshalb Versuche vorgenommen, die Literaturvorschriften zu variieren, indem die Lösungsmittel geändert

(Hexan wurde gegen Toluol, und THF gegen 1,2 Dimethoxyäthan ausgetauscht), und die Reaktionstemperatur auf -10°C gesenkt wurden. Auch diese Varianten führten zu nicht auftrennbaren Reaktionsgemischen.

Außerdem gab es IR-spektroskopisch keine Anzeichen dafür, daß sich die beschriebenen Cluster $P_n[(CO)_3Co]_{4-n}$ (n = 1,2,3) auch nur in geringem Maße gebildet hätten. $^{31}$P-NMR-Messungen konnten wegen paramagnetischer Verunreinigungen nicht durchgeführt werden.

## 6.15. Umsetzung von $Na[Co(CO)_4]$ mit $P_2J_4$

Ansatz: 4,4 g $NaCo(CO)_4$ (22,6 mmol)
2,8 g $P_2J_4$ ( 4,9 mmol)

Zu 4,4 g $NaCo(CO)_4$ in 200 ml Toluol wurden bei 0°C unter Rühren 2,8 g $P_2J_4$ gegeben und bei der angegebenen Temperatur 15 Stunden gerührt. Die tiefdunkle braun-gelb gefärbte Lösung wurde von quantitativ entstandenem NaJ (1,3 g) abgefrittet und im Vakuum eingedampft, wobei man einen schwarzen Rückstand erhielt. Nach viermaligem Waschen mit je 20 ml Petroläther wurde dieser Rückstand im HV getrocknet, wonach er 4,6 g wog. Die Petroläther-Waschlösung enthielt nur $Co_4(CO)_{12}$, wie IR-spektroskopisch festzustellen war.

Das schwarze Produkt war praktisch halogenfrei und hatte das in Abb. 19 gezeigte Spektrum mit einer schwachen Absorption

bei 1860 $cm^{-1}$, die wahrscheinlich von restlichem $Co_4(CO)_{12}$ herrührt. Die entstandene Substanz erwies sich als sehr luftempfindlich.

Das Produkt konnte praktisch nicht reiner isoliert werden, da Lösungs- bzw. Umkristallisierungsversuche nur zu stärkerer $Co_4(CO)_{12}$ Verunreinigung führten und polymere unlösliche Rückstände übrigblieben.

Die Elementaranalyse ergab etwa folgende Summenformel: $(CO)_7Co_3P_2$.

| Analyse: | | C | Co | P | CO |
|---|---|---|---|---|---|
| gef. | : | 20,50 | 39,23 | 14,68 | 46,7 % |
| ber. für $C_7Co_3O_7P_2$ (434,82) | : | 19,34 | 40,66 | 14,25 | 45,1 % |

Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergaben Molekulargewichte zwischen 6000-8000, was auf Zersetzung in polymere Verbindungen deutet.

Umsetzungen von $NaCo(CO)_4$ mit $P_2J_4$ im Verhältnis 2:1 führten ebenfalls zu nicht eindeutig bestimmbaren Produkten. Die Bildung der beschriebenen tetraedrischen Cluster $P_n[Co(CO)_3]_{4-n}$ (n = 1,2,3) wurde in keinem Fall beobachtet.

## 6.16. Umsetzung von $Ni(CO)_4$ mit $P_2J_4$

Ansatz: 2,64 g $Ni(CO)_4$ (14,6 mmol)
4,20 g $P_2J_4$ ( 7,4 mmol)

Zu einer Lösung von 2 ml $Ni(CO)_4$ in 250 ml n-Pentan wurden unter Rühren bei -70°C 4,2 g $P_2J_4$ gegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich im Laufe von 5 Stunden tiefrot. Beim Erwärmen auf 0°C setzte stürmische CO-Entwicklung ein, und es bildete sich ein Nickelspiegel an der Gefäßwand. Das eingesetzte $P_2J_4$ konnte nur noch zu etwa 1/3 mit $CS_2$ aus dem Reaktionsrückstand extrahiert werden, der Rest bestand aus Ni und polymeren Produkten.
Ein IR-Spektrum der Reaktionslösung bei tiefen Temperaturen zeigt Abb. 20. Es ist anzunehmen, daß sich primär der Komplex $[(CO)_3Ni]_2P_2J_4$ gebildet hat, der dann in Ni und Folgeprodukte zerfiel.

Eine Isolation und Handhabung dieser Substanz war bei den tiefen Temperaturen nicht möglich.

## 6.17. Umsetzung von $Na_2[Cr(CO)_5]$ mit $As_2J_4$

Ansatz: 2,63 g $Na_2Cr(CO)_5$ (11,0 mmol)
3,39 g $As_2J_4$ ( 5,2 mmol)

Zu einer Aufschlämmung von 2,63 g $Na_2[Cr(CO)_5]$ in 250 ml Toluol wurden bei 0°C 3,39 g $As_2J_4$ zugegeben und gerührt.

Beim Erwärmen auf Raumtemperatur trat erkennbare Reaktion unter Rotfärbung der Lösung ein. Nach 5-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde vom Ungelösten, das hauptsächlich aus NaJ und $Na_2[Cr(CO)_{10}]$ bestand, abgefrittet. Nach dem Abziehen vom Lösungsmittel im Vakuum konnte ein Produkt isoliert werden, das infolge seiner großen Zersetzlichkeit nicht weiter abgetrennt werden konnte. Der Versuch einer chromatographischen Auftrennung lieferte keine analytisch definierten, stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindungen.

Umsetzungen von $Na_2[Cr(CO)_5]$ mit $As_2J_4$ bei -30° C in THF führten zu einer blaugrünen Lösung, die bis ca. 0°C beständig war. Bei höheren Temperaturen und beim Aufarbeiten trat Farbumschlag nach rotbraun ein. Das IR-Spektrum der blaugrünen Lösung deutete auf eine Stabilisierung eines Jodarsandiyl, J-$\overline{\text{As}}$, in einem Arsiniden-Komplex hin. Isolierungsversuche dieses Komplexes waren erfolglos.

Die Massenspektren der uneinheitlichen Produkte zeigten außer Abbaureihen von $Cr(CO)_6$ nur noch polymere Arsenjodide.

6.18. Darstellung von $(P_3J_2)_n$ aus $P_2J_4$

Ansatz: 5,70 g $P_2J_4$ (10,0 mmol)
4,37 g $CoBr_2$ (20,0 mmol)

In 250 ml THF wurden 4,37 g $CoBr_2$ gelöst. In dieser tief-blauen Lösung wurden bei Raumtemperatur 5,7 g $P_2J_4$ aufgeschlämmt und 12 Stunden gerührt. Dabei erfuhr die Lösung eine Farbänderung nach blau-grün und das suspendierte $P_2J_4$ hatte sich in ein tief-braunes mikrokristallines Produkt umgewandelt, das abgefrittet wurde. Nach mehrmaligem Waschen mit THF und Petroläther wurde im HV getrocknet. In der THF-Lösung konnte das entstandene freie Jod mit 0,1 N $Na_2S_2O_3$ titriert werden: 11,8 mmol (ber. 13,33 mmol) $J_2$. Das $CoBr_2$ blieb bei dieser Reaktion praktisch unverändert, was durch Auswiegen des HV-getrockneten Salzes festgestellt werden konnte. Beim Aufarbeiten der THF-Lösung wurden noch geringe Mengen $PJ_3$ gefunden.

Versuche, durch Änderung der Reaktionsbedingungen, größere Kristalle für Röntgenstrukturuntersuchungen zu bekommen, schlugen fehl.

Fp.: Zersetzung ab ca. 120° C unter Bildung von $PJ_3$

Ausbeute: 1,8 g $(P_3J_2)_n$
78,3 % bezogen auf eingesetztes P

Analysen: $1/n\ (J_2P_3)_n$ (346,73)·n

| | J | P |
|---|---|---|
| ber.: | 73,20 | 26,80 % |
| gef.: | 73,41 | 26,52 % |

Umsetzungen von $P_2J_4$ mit $NiBr_2$ verliefen analog.

6.19. Darstellung von $[(CO)_4Fe]_3P_4$ aus $Fe_2(CO)_9$ und $P_4$

Ansatz: 40,0 g $Fe_2(CO)_9$ (0,11 mol)
6,0 g 1/4 $P_4$ (0,20 mol)

40,0 g $Fe_2(CO)_9$ und 6,0 g weißer Phosphor wurden in ca. 500 ml Benzol 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter geringer CO-Entwicklung färbte sich die Lösung tief-rotbraun. Anschließend wurde das Ungelöste mittels einer G3-Fritte abgetrennt und das Benzol des Filtrats im Vakuum entfernt. Im Hochvakuum wurde der erhaltene Rückstand von nichtumgesetztem Phosphor gereinigt, wobei allerdings auch immer ein Teil des Komplexes zersetzt wurde (mindestens 60 % des Rohproduktes gingen nach dieser Operation nicht mehr in Lösung). Die vom weißen Phosphor gereinigte Substanz wurde dann in Toluol aufgenommen, erneut abgefrittet und bei -25°C stehengelassen. Nach vier Tagen konnte man daraus 2,2 g reines $[(CO)_4Fe]_3P_4$ isolieren, indem man die überstehende toluolische Lösung dekantierte, den Bodensatz kurz mit -10°C kaltem Petroläther spülte und die so erhaltene Substanz schnell im HV trocknete.

Fp.: Zersetzung ab ca. 30° C unter Bildung von $Fe(CO)_5$ und CO

Ausbeute: 2,2 g $[(CO)_4Fe]_3P_4$

2,1 % bezogen auf eingesetztes $Fe_2(CO)_9$

Analysen: $C_{12}Fe_3O_{12}P_4$ (627,56)

| | C | Fe | P | CO |
|---|---|---|---|---|
| ber.: | 22,97 | 26,69 | 19,74 | 53,56 % |
| gef.: | 23,99 | 26,55 | 18,60 | 52,92 % |

Molekulargewicht: 606 (osmometrisch in Benzol)

## 6.20. Darstellung von $[(CO)_3FeP_2]_n$

Variante a): Umsetzung von $Fe(CO)_5$ mit $P_4$ unter UV-Bestrahlung

Ansatz : 10,0 g $Fe(CO)_5$ (0,05 mol)

4,0 g 1/4 $P_4$ (0,13 mol)

4,1 ml $Fe(CO)_5$ und 4,0 g weißer Phosphor wurden zusammen in 400 ml Benzol gelöst und unter Rühren 8 Stunden bei Raumtemperatur in einer Zwangsumlaufapparatur mit einer 150 Watt UV-Lampe bestrahlt. Dabei fiel das $[(CO)_3FeP_2]_n$ in analysenreiner Form als dunkelbraunes Pulver in ca. 80 proz. Ausbeute (bezogen auf eingesetztes $Fe(CO)_5$ an. Es wurde vom Lösungsmittel abgetrennt, mit Benzol mehrmals gewaschen und im

Hochvakuum getrocknet.

Variante b): Umsetzung von $Fe_2(CO)_9$ mit $P_4$ bei 70 C

Ansatz : 40,0 g $Fe_2(CO)_9$ (0,11 mol)
14,0 g 1/4 $P_4$ (0,45 mol)

40 g $Fe_2(CO)_9$ und 14 g weißer Phosphor wurden in 500 ml Benzol 8 Stunden lang auf 70°C erhitzt. Die entstandene CO-Menge (0,6 mol) konnte quantitativ mit Hilfe einer Gasbürette bestimmt werden

Variante c): Zersetzung von $[(CO)_4Fe]_3P_4$

Ansatz : 0,5 g $[(CO)_4Fe]_3P_4$ (0,8 mmol)

Eine Lösung von 0,5 g $[(CO)_4Fe]_3P_4$ in Toluol wurde 5 Stunden auf 40°C erwärmt. Es entstand unter CO-Entwicklung und $Fe(CO)_5$-Bildung $[(CO)_3FeP_2]_n$ in 96 proz. Ausbeute. Isolierung wie beschrieben.

Fp.: Zersetzung ab ca. 80-90°C unter Bildung von $Fe(CO)_5$ und weißem Phosphor

Analysen: 1/n $(C_3FeO_3P_2)_n$ (201,83)·n

| | C | Fe | P | CO |
|---|---|---|---|---|
| ber.: | 17,85 | 27,67 | 30,69 | 41,63 % |
| gef.: | 18,08 | 27,59 | 30,60 | 41,24 % |

6.21. Umsetzung von $[(CO)_3FeP_2]_n$ mit $P(Ph)_3$

Ansatz: 7,40 g 1/n $[(CO)_3FeP_2]_n$ (36,7 mmol)
19,39 g $P(Ph)_3$ (74,0 mmol)

Zu 7,4 g $[(CO)_3FeP_2]_n$ in Benzol wurden 19,39 g $P(Ph)_3$ gegeben und 24 Stunden unter Rückfluß gekocht. Ein Teil der polymeren Substanz ging dabei mit brauner Farbe in Lösung. Etwa 16,2 g unlöslicher Rückstand wurde abgefrittet und die Lösung im Vakuum eingedampft. Man erhielt so ein braunes schmieriges Produkt der Zusammensetzung $(CO)_{2,4}Fe_{1,3}P_{5,1}(C_6H_5)_{5,7}$. Das $P/C_6H_5$-Verhältnis beträgt etwa 1:1.

| Analysen: | C | H | Fe | P | CO |
|---|---|---|---|---|---|
| gef.: | 59,62 | 3,82 | 9,85 | 21,42 | 9,11 % |

6.22. Umsetzungen von $[(CO)_3FeP_2]_n$ mit Halogenen

a) Reaktion mit $J_2$

Bei der Umsetzung von $[(CO)_3FeP_2]_n$ mit Jod (Verhältnis P:J = 1:2) bei Raumtemperatur in Benzol wurde nach der Extraktion mit $CS_2$ 20 % $P_2J_4$ (bezogen auf P) gefunden. Die Lösung enthielt, IR-spektroskopisch nachgewiesen, $Fe(CO)_4J_2$[87] mit $\nu$(CO)-Absorptionsbanden bei 2100 (s), 2080 (sst) und 2060 (st) $cm^{-1}$. Jod im Überschuß lieferte in der Hauptsache nur $PJ_3$ und $Fe(CO)_4J_2$.

b) Reaktion mit $Cl_2$

Die Umsetzung von $[(CO)_3FeP_2]_n$ mit gasförmigem Chlor in n-Pentan bei 0°C lieferte $PCl_3$ (Ausbeute ca. 15 %, bezogen auf P) und Eisenchloride.

6.23. Umsetzungen von $[(CO)_3FeP_2]_n$ mit $H_2$ und $LiAlH_4$

Die Hydrierung in Benzol suspendiertem $[(CO)_3FeP_2]_n$ mit trockenem Wasserstoff bei 20°-70° C gelang nicht. Der Komplex ließ sich wieder unverändert isolieren.

Bei der Reaktion von 5,19 g $[(CO)_3FeP_2]_n$ (25,72 mmol) mit 2,11 g $LiAlH_4$ (55,7 mmol) in Petroläther bei Raumtemperatur entstand ein nach $PH_3$ riechendes Gas. Das Reaktionsprodukt war analytisch uneinheitlich und nicht identifizierbar. Es lieferte beim Ansäuern mit $H_2SO_4$ ein selbstentzündliches Gas, vermutlich $P_2H_4$.

6.24. Umsetzung von $[(CO)_3FeP_2]_n$ mit Schwefel

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ansatz: | 6,25 g | 1/n $[(CO)_3FeP_2]_n$ | (30,96 mmol) |
| | 2,00 g | 1/8 $S_8$ | (63,00 mmol) |

Zu 6,25 g $[(CO)_3FeP_2]_n$ in Benzol wurden 2,00 g Schwefel gegeben und bei 50° C 6 Stunden gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels konnten 1,39 g $P_4S_7$ mit $CS_2$ extrahiert werden. Identifikation des $P_4S_7$ erfolgte durch Schmelzpunkt-

bestimmung: gef. Fp. 302°C (Lit. Fp. 310°C[88]). Ausbeute an $P_4S_7$ betrug 6,6 % bezogen auf Phosphor in $[(CO)_3FeP_2]_n$. Der bei der Reaktion angefallene polymere unlösliche braune Rückstand hatte analytisch die Zusammensetzung: $(CO)_2FeP_2S_3$. Eine Identifikation dieses Produktes konnte nicht erfolgen, da die Substanz kein Massenspektrum lieferte.

| Analysen: | CO | Fe | P | S |
|---|---|---|---|---|
| ber. für $(CO)_2FeP_2S_3$ | 20,75 | 20,68 | 22,94 | 35,62% |
| gef. | 19,24 | 21,44 | 23,27 | 36,81%(über $BaSO_4$) |

6.25 Umsetzung von $[(CO)_3FeP_2]_n$ mit $CH_3J$

Ansatz: 4,87 g $[(CO)_3FeP_2]_n$ (24,12 mmol)
7,04 g $CH_3J$ (49,60 mmol)

4,87 g $[(CO)_3FeP_2]_n$ und 7,04 g $CH_3J$ wurden in Benzol 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abtrennen des undefinierbaren,unlöslichen braunen Rückstands konnte aus dem Filtrat eine flüchtige Fraktion (Kp. ca. 60°C) destillativ abgetrennt werden, in der massenspektroskopisch die Verbindungen $(CH_3)_2PJ^+$ (m/e = 188), $CH_3PJ_2^+$ (m/e = 300) und $PJ_3^+$ (m/e = 412) nachgewiesen wurden.

## 6.26. Umsetzungen von $C_2H_4$- und $N_2$-Komplexen mit $P_4$

Zu benzolischen Lösungen (je 250 ml) von:

| | | |
|---|---|---|
| 3,64 g | $(TPE)_2FeC_2H_4$ | (9,78 mmol) |
| 5,88 g | $[(Cy)_3P]_2NiC_2H_4$ | (9,08 mmol) |
| 3,06 g | $[(Cy)_3P]_2NiN_2$ | (4,79 mmol) |
| 1,59 g | $\eta$-$(Cp)Mn(CO)_2N_2$ | (7,82 mmol) |
| 0,87 g | $[(Ph)_3P]_2Ir(Cl)N_2$ | (1,12 mmol) |
| 2,41 g | $[(Ph)_3P]_3Co(H)N_2$ | (2,91 mmol) |

wurden jeweils eine äquimolare Menge weißer Phosphor, gelöst in ca. 100-200 ml Benzol, langsam bei 5°C zugetropft. In allen Fällen konnte die stöchiometrisch berechnete Menge $C_2H_4$ bzw. $N_2$ mit der Gasbürette aufgefangen werden. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde der größte Teil des weißen Phosphors durch Sublimation zurückgewonnen. Definierte Reaktionsprodukte wurden nicht erhalten.

Nur bei der Reaktion von $[(Ph)_3P]_3Co(H)N_2$ konnte ein starker $PH_3$-Geruch wahrgenommen werden.

## 6.27. Umsetzung von $Ni(CO)_4$ mit $P_4$

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ansatz: | 9,24 g | $Ni(CO)_4$ | (54,1 mmol) |
| | 0,82 g | 1/4 $P_4$ | (26,4 mmol) |

Zu 6 ml $Ni(CO)_4$, gelöst in 250 ml Benzol, wurden 0,82 g $P_4$, ebenfalls in 250 ml Benzol gelöst, bei Raumtemperatur zugetropft.

Die Reaktionslösung färbte sich sofort schwarz unter Ni-Metallausscheidung und CO-Entwicklung. Die CO-Menge, aufgefangen in einer Gasbürette, entsprach mit 0,216 mol der theoretischen Menge für die vollständige Entcarbonylierung des $Ni(CO)_4$. Aus dem Rückstand ließen sich 0,78 g $P_4$, d.h. 95,1 % des eingesetzten weißen Phosphors absublimieren.

6.28. Umsetzung von $[(Ph)_3P]_4Pt$ mit $P_4$

Ansatz: 4,72 g $[(Ph)_3P]_4Pt$ (3,79 mmol)
0,12 g 1/4 $P_4$ (3,87 mmol)

Zu einer Lösung von 4,72 g $[(Ph)_3P]_4Pt$ in 500 ml Benzol wurden 0,12 g $P_4$ gegeben und 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelbraune Lösung wurde anschließend mit ca. 500 ml Petroläther verrührt, wobei ein beiges Produkt ausfiel. Diese Substanz wog nach mehrmaligem Waschen mit Petroläther, um $P(Ph)_3$ zu entfernen, 0,84 g. Ein Umkristallisieren aus Benzol oder die Aufnahme von $^{31}P$-NMR-Spektren war wegen der Bildung polymerer Produkte beim erneuten Auflösen unmöglich.

| Analyse: | C | H | P |
|---|---|---|---|
| ber. für $(Ph)_3PPtP$ | 44,27 | 3,10 | 12,68% |
| gef. | 45,22 | 4,14 | 11,48% |

# D Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Möglichkeiten zur Synthese von Übergangsmetall-Diphosphor-Komplexen untersucht.

Im ersten Teil wurde das Verhalten des Tetrajoddiphosphans im freien und komplexierten Zustand gegenüber Reduktionsmitteln aufgezeigt. Infolge der leichten Disproportionierung von $P_2J_4$ in $PJ_3$, $J_2$ und polymere $(PJ)_n$-Verbindungen, gelang nur die Darstellung des $[(CO)_5Cr]_2P_2J_4$ und die Isolierung der bislang unbekannten Folgeprodukte $\eta$-$C_5H_5MnPJ_3$ und $(CO)_3FeJ(PJ_2)_2JFe(CO)_3$. Die direkte Reduktion des $P_2J_4$ mit $Na_2[Cr(CO)_5]$ führte zu $\{P_2J_3\}$.

Überraschenderweise wird dieses im freien Zustand nicht existente Teilchen fest an den $(CO)_4Cr$-Rest gebunden. Versuche zur weiteren Enthalogenierung des komplexgebundenen $\{P_2J_3\}$ schlugen fehl. Im Gegensatz dazu steht die vollständige Enthalogenierung von $PX_3$ (X = Cl, Br, J) mit $Na[Co(CO)_4]$, die zu dem von L.Marcó beschriebenen Diphosphor-Komplex, dem $(CO)_6Co_2P_2$ führte. Die Reproduktion dieser Cluster-Verbindung gelang jedoch nicht.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Anwendbarkeit von elementarem Phosphor zur Synthese von $N_2$-analogen $P_2$-Komplexen und von $P_4$-Komplexen studiert.

So reagierte weißer Phosphor mit $Fe_2(CO)_9$ zu dem monomeren Komplex $[(CO)_4Fe]_3P_4$ mit vier äquivalenten Phosphoratomen, aber unterschiedlich gebundenen Fe-Atomen. Die Zersetzung

dieses $P_4$-Komplexes lieferte die extrem sauerstoffempfindliche polymere Verbindung $[(CO)_3FeP_2]_n$ mit möglicherweise dreifach koordinierten $P_2$-Gruppen an jeweils zwei Eisen-Atome.[114)]

Untersuchungen mit $N_2$-, $C_2H_4$- und Carbonylkomplexen zeigten, daß der elementare Phosphor schlechte Ligandeneigenschaften besitzt, d.h. den $N_2$-, $C_2H_4$- bzw. CO-Liganden verdrängt, aber selbst nicht ohne weiteres am Metall koordinativ gebunden werden kann.

# E Literaturverzeichnis

1 R. Crigee und G. Schröder
Angew. Chem. 71, 70 (1959)

2 E.W. Gowling et al.
Chem. Com. 1968, 21

3 E.O. Fischer u. A. Maasböl
Angew. Chem. 76, 645 (1964)

4 G. Schmid u. H.-J. Balk
Chem. Ber. 103, 2240 (1970)

5 G. Schmid u. R. Boese
Chem. Ber. 105, 3306 (1972)

6 H.-J. Balk
Dichlorsilylen als Ligand
in Eisencarbonyl-Komplexen
Diss., Univ. Marburg, Fachber. Chemie, 1974

7 G. Schmid u. E. Welz
Angew. Chem. 89, 824 (1977)

8 J. Chatt, G.A. Rowe
J. Chem. Soc. 1962, 4019

9 G. Huttner, H.D. Müller, A. Frank u. H.Lorenz
Angew. Chem. 87, 714 (1975)

10 M.J.S. Dewar
Bull. Soc. Chim.France 18, C 71 (1951)

11 S. Carra, R. Ugo
Inorg. Chim. Acta Rev. 1, 49 (1967)

12 J. Arnold
J. Chem. Phys. 24, 181 (1956)

13 A. Vizi-Orosz, G. Pályi u. L. Markó
J. Organomet. Chem. 60, C 25 (1973)

14 A. Vizi-Orosz
J. Organomet. Chem. 111, 61 (1976)

15 A.D. Allen u. C.V. Senoff
Chem. Commun. 1965, 621

16 D.Sellmann
Angew. Chem. 86, 692 (1974)

17 Yu.G. Borod'ko u. A.E. Shilov
Russ. Chem. Rev. 38, 355 (1969)

18 W. Büttner
Z. Chem. 9, 219 (1969)

19 G.J. Leigh "Complexes of Dinitrogen"
Preparative Inorg. React. 7, 165-193 (1971)

20 R. Osman, P. Coffey u. I.R. van Wazer
Inorg. Chem. Vol. 15, 287 (1976)

21 N. Jonathan, A. Morris, M. Okuda u. D.J. Smith
Chem. Phys. Lett. 13, 334-36 (1972

22 N. Jonathan, D.J. Smith, K.J. Ross
Chem. Phys. Lett. 9, 217 (1971)

23 E.W. Thulstrup u. Y. Oehrn
J. Chem. Phys. 57, 3716 (1972)

24 D. Sellmann
Angew. Chem. 86, 692 (1974)

25 R.M. Archibald u. P.G. Perkins
Chem. Commun. 1970, 569

26 J.H. Hillier u. V.R. Saunders
Chem. Commun. 1970, 1233

27 A.P. Ginsberg u. W.E. Lindsell
J. Am. Chem. Soc. 93, 2082 (1971)

28 G. Huttner, H.D. Müller, A. Frank u. H. Lorenz
Angew. Chem. 87, 714 (1975

29 A. Forster, C.S. Cundy, M. Green u. F.G.A. Stone
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3, 233 (1966)

30 M.A. Bush u. P. Woodward
J. Chem. Soc. A 1968, 1221

31 G.W.A. Fowles u. D.K. Jenkins
Chem. Commun. 1965, 10

32 N.G. Feshchenko u. Zh.K. Gorbatenko
Zh. Obshch. Khim. 41, 551 (1971)

33 R.L. Caroll u. A.H. Cowley
Chem. Commun. 23, 872 (1966)

34 M. Baudler u. G. Fricke
Z. anorg. allg. Chem. 319, 211 (1963)

35 G.W.A. Fowles u. D.K. Jenkins
Chem. Commun. 22, 61 (1965)

36 R.G. Hayter
Inorg. Chem. 3, 711 (1964)

37 D. Sellmann
Angew. Chem. 85, 1123 (1973)

38 W. Strohmeier
Angew. Chem. 76, 873 (1964)

39 W. Strohmeier u. F.J. Müller
Chem. Ber. 102, 3608 (1969)

40 E.O. Fischer u. L. Knauß
Chem. Ber. 102, 223 (1969)

41 C.S. Kraihanzel u. F.A. Cotton
Inorg. Chem. 2, 533 (1963)

42 F.A. Cotton u. C.S. Kraihanzel
J.Am. Chem. Soc. 84, 4432 (1962)

43 E.O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, E. Moser u. J.Müller
J. Organomet. Chem. 14,P 9 (1968)

44 H. Behrens u. R. Weber
Z. anorg. allg. Chem. 291, 122 (1957)

45 H. Behrens u. R. Schwab
Z. Naturforsch. 19 b, 768 (1964)

46 H. Behrens u. H. Zizlsperger
Z. Naturforsch. 16 b, 349 (1961)

47 G. Schmid u. H.-P. Kempny
Z. anorg. allgem. Chem. 418, 243 (1975)

48 T.J. Marks u. A.R. Newman
priv. Mitteilung 1972

49 P.S. Elmes, B.M. Gatehouse u. B.O. West
J.Organomet. Chem. 82, 235 (1974)

50 E.R. Nixon
J. Phys. Chem. 60, 1054 (1956)

51 S.G. Frankiss u. F.A. Miller
Spectrochim. Acta 21, 1235 (1965)

52 A.H. Cowley u. S.T. Cohen
Inorg. Chem. 8, 1200 (1965)

53 H.S. Gutowsky u. D.W. Mc. Call
J. Chem. Phys. 22, 162 (1954)

54 E. Moser u. E.O. Fischer
J. Organomet. Chem. 15, 157 (1968)

55 J.F. Nixon
J. Chem. Soc. A 1967, 1163

56 S.O. Grim, D.A. Wheatland u. P.R.Mc. Allister
Inorg. Chem 7, 161 (1968)

57 W.C. Dickinson
Phys. Rev. 81, 717 (1951)

58 I.R. Parks
J. Am. Chem. Soc. 79, 757 (1957)

59 E.O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, E. Moser u. J.Müller
J. Organomet. Chem. 14, P 9 (1968)

60 M. Schmitt u. H.H.J. Schröder
Angew. Chem. 82, 808 (1970)

61 M. Baudler u. G. Fricke
Z. anorg. allg. Chem. 319, 212 (1963)

62 D.E.C. Corbridge u. E.J. Lowe
J. Chem. Soc. (London) 1954, 493

63 M. Baudler, G. Fricke u. K. Fichtner u.G. Wetter
Naturwissenschaft 50, 548 (1963)

64 M. Baudler, H.-W. Valpertz u. K. Kipker
Chem. Ber. 100, 1766 (1967)

65 F.A. Cotton u. G. Wilkinson
Anorg. Chemie, Lehrbuch, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/
Bergstr., 1967, 95

66 J. Kerr
Chem. Rev. 66, 465 (1966)

67 Gaydon
"Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules"
3rd Ed. Chapman & Holl, London 1968

68 M.K. Wilson, S.R. Polo
J. Chem. Phys. 20, 1716 (1952)

69 R.J. Clark u. P.J. Hobermann
Inorg. Chem. 4, 1771 (1965)

70 W. Strohmeier u. F.-J. Müller
Chem. Ber. 100, 2812 (1967)

71 M. Höfler u. M. Schnitzler
Chem. Ber. 104, 3117 (1971)

72 R.S. Nyholm, S.S. Sandhu u. M.H.B. Stiddard
J. Chem. Soc. (London) 1963, 5916

73 G.R. Dawies, R.H.B. Mais, P.G. Owston u. D.T. Thompson
J. Chem. Soc. (A) 1968, 1251

74 G. Bor
Chem. Ber. 1963, 2644

75 G. Huttner u. H.G. Schmid
Angew. Chem. 87, 454 (1975)

76 G. Huttner, J.von Seyerl, M. Marsilii u.H.G. Schmid
Angew. Chem. 87, 455 (1975)

77 T. Kennedy u. R.S. Sinclair
J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 1125 (1970)

78 R.M. Archibald u.R.G. Peskins
Chem. Commun. 1970, 569

79 G.L. Simon u. L.F. Dahl
J. Am. Chem Soc. 95, 2175 (1973)

80 J.B.Pd. Tripathi u. M. Bigorque
J. Organomet. Chem. 9, 307 (1967)

81 W.E. Carroll, F.A. Deeney, J.A. Delaney u.F.Lalor
J. Chem. Soc. (Dalton) 1973, 718

82 M.G. Clark, W.R. Cullen, R.E.B. Garrod, A.G. Maddock u. I.R. Sens
Inorg. Chem. 12, 1045 (1973)

83 T. Kruck u. R. Kobelt
Chem. Ber. 105, 3772 (1972)

84 T. Takano
Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 522 (1973)

85 R.L. Collins
J. Am. Chem. Soc. 85, 2332 (1963)

86 H.S. Gutowsky u. D.W. Mc Call
J. Chem. Phys. 22, 162 (1954)

87 K. Noak
Helv. Chim. Acta 45, 1847 (1962)

88 R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics",
51st Edn., Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1970

89 M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloth u. D. Koch
Z. anorg. allg. Chem. 437, 73 (1977)

90 W. Gee, R.A. Shaw, u. B.C. Smith
J. Chem. Soc. 1965,3354

91 M. Schütze
Angew. Chem. 70, 697 (1958)

92 J. Pebler u. K. Dehnicke
Z. Naturforsch., Teil B 26, 747 (1971)

93 A.D. Campbell u. P.E. Nelson
Talanta 17, 633 (1970), ebenda 16, 875 (1969)

94 T. Williams, J. Krudener u. J. Mc Farland
Anal. Chim. Acta 30, 155 (1964)

95 Treatise of Analytical Chemistry II
Vol. 5 ,317 und Vol. 2, 247 (1961)

96 F.E.E. Germann u. R.N. Traxler
J. Am. Chem. Soc. 49, 307 (1929)

97 M. Baudler
Z. Naturforsch. 13 b, 266 (1958)

98 N.G. Feschchenko u. A.V. Kirsanov
Zh. Obshch. Khim. 30, 3041 (1960)

99 G. Brauer
Handbuch der Präparativen Anorg. Chemie
1. Band (2. Aufl.) S. 534

100 E. Montiquie
Bull. Soc. Chim France (5) 8,542 (1941)

101 E. Speyer u. H. Wolf
Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1424 (1927)

102 W.L. Jolly
Inorg. Synth., Vol. VIII, 181 (1966)

103 M. Herberhold
Dissert. Universität München 1963

104 E. Lindner, H. Behrens u. S. Birkle
J. Organomet. Chem. 15, 165 (1968)

105 H. Behrens u. R. Weber
Z. anorg. allg. Chemie 291, 122 (1957)

106 R.B. King
Adv. Organomet. Chem. 2, 157 (1964)

107 B. Stutte
Dissert. Universität Marburg, FB Chemie 1977

108 Go Hata, Hisao Kondo u. Akihisa Miyake
J. Am. Chem. Soc. 90, 2278 (1968)

109 P.W. Jolly, K. Jonas u.C. Krüger
J. Organomet. Chem. 33, 109 (1971)

110 D. Sellmann
Angew. Chem. 84, 549 (1972)

111 J. Lorberth, H. Nöth u. P.V. Rinze
J. Organomet. Chem. 16, P1-P4 (1969)

112 J.P. Collmann, N.W. Hoffmann u. J.W. Hosking
Inorg. Synth.,Vol XI, 9, (1968)

113 R. Ugo, F. Cariati u. G.La Monica
Inorg. Synth, Vol XI, 105 (1968)

114 G. Schmid u. H.-P. Kempny
Z. anorg. all. Chem. 432, 160 (1977)

## Lebenslauf

| | |
|---|---|
| 23. Mai 1949 | geboren als Sohn des Verwaltungsangestellten Hans Kempny und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Feyl, in Fritzlar |
| Apr. 55 - Apr. 59 | Besuch der Grundschule in Fritzlar |
| Apr. 59 - Juni 67 | Besuch der König-Heinrich-Schule, Gymnasium, in Fritzlar |
| Juni 1967 | Reifeprüfung |
| WS 67/68 | Chemie-Studium an der Univ. Marburg |
| November 1969 | Diplom-Chemiker-Vorprüfung |
| April 1972 | Diplom-Chemiker-Hauptprüfung |
| Apr. 72 - Apr. 73 | Anfertigung der Diplomarbeit |
| April 1973 | Erhalt der Diplom-Urkunde |
| April 1973 | Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft der DFG über Herrn Prof. Dr. G. Schmid |
| Juli 74 - Juni 78 | Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Chemie der Univ. Marburg |
| März 74 - Febr. 77 | Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Leitung von Prof. Dr. G. Schmid |

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Allmann, Aurich, Babel, Berndt, Dehnicke, Dimroth, Försterling, Fischer, Hoffmann, Kirmse, Klamberg, Kuhn, Lorberth, Mahr, Müller, Musso, Nöth, Pfeil, Reinen, Schäfer, Schmid, Schweig, Stork, Walcher.